Diss Basel

ARNOLD A. HOFER

Zur Aufnahmetechnik von Sorptionsisothermen und ihre Anwendung in der Lebensmittel-Industrie

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0084

Zur Aufnahmetechnik von Sorptionsisothermen und ihre Anwendung in der Lebensmittel-Industrie

---

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

ARNOLD A. HOFER

aus Rothrist (AG)

Stuttgart 1962

Fotodruck Reprografie

Genehmigt von der

Philosophisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der

Herren Professoren W. Kuhn und H. Mohler

Basel, den 23. Februar 1962

Der Dekan:

sig. Prof. M. Eichler

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

I N H A L T

		Seite
1. EINLEITUNG		6
1.1	Der Begriff der Sorption	6
1.11	Die Chemosorption	6
1.12	Die physico-chemische Sorption	7
1.13	Die mechanische Sorption	7
1.2	Der Begriff der Sorptionsisotherme	8
1.3	Aufgabenstellung	8
1.4	Industrielle Anwendungen	9
1.41	Petrochemische Industrie	9
1.42	Textil-Industrie	9
1.43	Plastic-Industrie	9
1.44	Tabak-Industrie	9
1.45	Film-Industrie	10
1.46	Nahrungsmittel-Industrie	10
2. PHAENOMENE		15
2.1	Formen der Sorptionsisotherme	15
2.2	Die Hysterese	16
2.3	Integrale und intervale Sorption	17
2.4	Sorptionsvermögen und Kristallinität	18
2.5	Der Wasserausgleich	19
2.6	Wasserbindungsverhältnisse	21
2.7	Die Abhängigkeit des Wasserdampf-Partialdruckes von der Temperatur	22
2.8	Die Abhängigkeit des Wasserdampf-Partialdruckes vom äussern Druck	26
3. SORPTIONS-THEORIEN		27
3.1	Die Isotherme nach Freundlich	27
3.2	Die Isotherme nach Langmuir	27
3.3	Die BET-Isotherme	29
4. MESSUNG DER ISOTHERMEN		35
4.1	Vorgehen und Apparaturen	35
4.2	Einstellung des Wasserdampfdruckes	35
4.3	Eigentliche Messung des Wasserdampf-druckes	35

4.4 Experimentelle Vorschriften zu 4.2 und 4.3 38
4.5 Bestimmung des Wassergehaltes; Vorschriften 50
4.6 Orientierende Versuche 51

5. RESULTATE DER ISOTHERMEN-MESSUNGEN 55

5.1 Wahl der Substanzen 55
5.2 Hitzedenaturierte Kartoffelstärke 57
5.3 Blumenkohl mit Fettimprägnation 57
5.4 Blumenkohl mit löslicher Stärke 59
5.5 Kalbfleisch mit Fettimprägnation 61
5.6 Verschiedenartig getrocknetes Rindfleisch 62
5.7 Hinweis auf Fehlerquellen 62
5.8 Diskussion der Resultate von 5.3 und 5.4 nach BET und Clausius-Clapeyron 65

6. GESCHWINDIGKEIT DER WASSERAUFNAHME 73

6.1 Vorgehen und Apparaturen 73
6.2 Messungen mit Kartoffelstärke 76
6.3 Messungen mit gedörrtem und lyophilisiertem Rindfleisch 81
6.4 Diskussion der Resultate 82

7. MIKROMETHODE ZUR BESTIMMUNG DER SORPTIONS-ISOTHERMEN 83

7.1 Vorgehen und Apparaturen 83
7.2 Resultate mit Stärke und Blumenkohl 84
7.3 Sulfostyrolharze als Hygrometer 86

8. ZUSAMMENFASSUNG 89

9. LITERATUR 91

1. EINLEITUNG

1.1 Der Begriff der Sorption

Das Sorptionsphänomen ist in der Natur und in der Technik weit verbreitet; man denke etwa an die mannigfaltige Anwendung, welche die Sorbentien in der Technik gefunden haben (22, 14, 11, 37, 39, 48, 79, 68, 92).

Diese Sorptionserscheinungen lassen sich jedoch auf verschiedene Ursachen zurückführen; das einemal handelt es sich um reine Oberflächeneffekte, im andern Fall sind Ionenaustausch-Effekte mit im Spiel oder gar eine chemische Umsetzung. Eine Systematisierung der Erscheinungen drängt sich somit auf. Man unterscheidet zweckmässig durch die Art der Bindung zwischen chemischer, physico-chemischer und mechanischer Sorption (101).

1.11 Die Chemosorption

beruht in jedem Falle auf einer chemischen Reaktion und befolgt stöchiometrische Gesetzmässigkeiten. Ein Beispiel ist etwa die Sorption von Wasser an Phosphorpentoxyd, wobei als völlig neue Substanz Phosphorsäure entsteht. Die Bindung der Wasserionen im Molekel der Phosphorsäure ist so stark, dass sie wohl bloss durch Glühen bei hoher Temperatur rückgängig gemacht werden kann.

Weniger intensiv, aber dennoch stark ist die Sorption - wiederum meist von Wasser - bei der Bildung von Komplexen; als Beispiel diene die Hydratation von Kupfersulfat zum Pentahydrat. Im Gegensatz zur ersten Art der Chemosorption wird das Wasser jedoch nicht in Ionen gespalten, sondern das gewinkelte Wasser-Molekel bleibt erhalten, wobei das Sauerstoff-Atom ein freies Elektronenpaar dem Kupferion zur Verfügung stellt, wodurch in demselben leere Elektronenbahnen aufgefüllt werden. Dies führt bekanntlich zur Bildung der sattblauen Farbe, wenn wasserfreies Kupfersulfat aus der Luft Wasser aufnimmt.

Zur Chemosorption gehört weiter der Ionenaustausch (künstliche Austauscher sowie Tonmineralien). Er ist gekennzeichnet durch Bildung von Salzen oder innern Komplexen, wobei der Austausch reversibel verläuft.

1.12 Die physico-chemische Sorption

zeigt im Gegensatz zur Chemosorption keine wohldefinierten stöchiometrischen Verhältnisse.

So ist in einer wässrigen Lösung der gelöste Stoff in einem bestimmten Intervall mit Wasser mischbar: in einer Amylose-lösung befinden sich Amylosemoleküle, die von Solvat-Hüllen umgeben sind neben freien Wassermolekülen. Dabei wird das Wasser der Hüllen fortwährend ausgetauscht gegen freies Wasser.

Erfolgt die Befeuchtung eines Hochpolymeren mit hydrophilen Gruppen, so bildet sich - wie im Falle eines Kopolymeren aus Acrylsäure und Polyvinylalkohol - ein Gel, das sich dadurch kennzeichnet, dass die feste Phase ein Vielfaches an Wasser aufnehmen kann (95, 96). Bei der Sorption verändert das Substrat seine Eigenschaften; es bildet sich quasi ein "fester" Körper. Auch das Wasser nimmt andere Eigenschaften an. So kann sich seine Dichte erheblich ändern (125,168). Charakteristisch ist weiter die Quellung und Schrumpfung bei der Sorption und Desorption. Die Wasserbindung kann dabei durch Auspressen oder Erwärmen rückgängig gemacht werden (59).

1.13 Die mechanische Sorption

äussert sich in der Kapillarkondensation feinporöser Substrate (Porendurchmesser etwa 10^{-5}cm) oder in der Benetzbarkeit der äusseren Oberflächen (z.B. Wasser auf Glas)(136). Die Kapillarkondensation ist im ersten Fall ein sehr häufig beobachtetes Phänomen; bei der Wasseraufnahme aus der Gasphase tritt sie bloss bei höhern Wasserdampfdrucken auf (91,8,26).

1.2 Der Begriff der Sorptionsisotherme

Das Verhalten der Materie wird, wie kurz dargelegt, durch die Sorptionsfähigkeit mitbestimmt; als Sorbat steht naturgemäss an erster Stelle das Wasser - werden doch drei Viertel der Erdoberfläche durch Wasser bedeckt! Ausserdem enthält unsere Luft sowie der menschliche Körper und die Nahrung grössere Mengen Wasser. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb ausschliesslich mit Wasser als Sorbat gearbeitet.

Möchte man das Wasseraufnahmevermögen zweier Substanzen miteinander vergleichen, so erstellt man für beide Substrate separat mittels geeigneter Messungen eine graphische Darstellung, in der die prozentuale Gewichtszunahme des vollkommen trockenen Substrates als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit (= relativer Wasserdampfdruck) aufgetragen ist. Da die Messungen bei konstanter Temperatur erfolgen müssen, heisst die Kurve Gewichts-Sorptionsisotherme.

Hat das Substrat die Eigenschaft, seine Dimensionen als Folge der Sorption zu verändern und lässt sich sein Volumen zuverlässig messen, so lässt sich gleichzeitig eine Volumen-Sorptionsisotherme derselben Substanz aufnehmen (31). Unter der Voraussetzung, dass die gequollenen Substratpartikel homogen sind, lässt sich aus den Sorptionsisothermen des Gewichts und des Volumens jene des spezifischen Gewichtes berechnen (gemäss der Definition des spezifischen Gewichtes).

1.3 Aufgabenstellung

Das Kernproblem der vorliegenden Arbeit liegt bei der Messtechnik der Sorptionsisotherme; insbesondere der Gewichtsisothermen von Nahrungsmitteln. Die Resultate sollen dabei soweit als möglich interpretiert werden. Ausserdem soll der Zusammenhang zwischen der Kinetik von Sorptions- und Desorptionsvorgängen und dem äussern Druck eruiert werden als Basis für technische Trocknungsprozesse. Als letztes Anliegen sollen aus der Literatur oder aus eigenen Versuchen wichtige Werte, Tabellen usw. zusammengetragen werden, welche es er-

lauben, auf rationelle Weise analoge Bestimmungen durchzuführen.

1.4 Industrielle Anwendungen

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, eine kurze Uebersicht über die bisherigen industriellen Anwendungen aufzuzeigen.

1.41 Die petrochemische Industrie

benützt die Anwendung des Konzeptes der Sorptionsisotherme dazu, um die innere Oberfläche und die Güte von Katalysatoren zu bestimmen (25,135). So hat die Firma Shell sogar in Zusammenarbeit mit der Instrumentenfirma Perkin-Elmer ein Gerät geschaffen zur Aufnahme von Sorptionsisothermen in der Erdölindustrie.

1.42 Die Textilindustrie

verwendet ebenfalls Sorptionsisothermen; vielfach nur im Hinblick auf die direkte Aussage der Wasseraufnahmefähigkeit der Gewebe und die durch die Wasseraufnahme verursachte Aenderung von physikalischen Konstanten wie Dehnungsmodul und Zerreissfestigkeit (16,17,15,168,116,102,55,87,98).

1.43 Die Plasticindustrie

ist speziell am dielektrischen Verhalten ihrer Produkte interessiert (Isolationen für die Elektro-Industrie). Da sie ausserdem Lieferantin von Verpackungs-Material ist, besteht ein weiterer Grund zur Anwendung von Sorptionsisothermen. (75,10,43,163).

1.44 In der Tabakindustrie

ist die Einstellung des richtigen Wassergehaltes im Produkt wichtig wegen des physikalischen Verderbs (Zerkrümelung)

bei zu geringem Wassergehalt, während ein zu hoher Wassergehalt Schimmelwachstum verursachen kann. Die richtige Einstellung erfolgt hier mit Glycerin, das ja hygroskopische Eigenschaften besitzt (81,82).

1.45 Für die Filmindustrie

ist das Konzept ebenfalls sehr wichtig: Filme werden schliesslich nicht nur im Trockenen aufbewahrt, sondern kommen beim Beschichten und später beim Entwickeln mit Wasser in Berührung, was wiederum Verträglichkeit mit den darauf liegenden Schichten hinsichtlich des Wassergehaltes voraussetzt (157, 158,159,160).

1.46 In der Nahrungsmittelindustrie

hat sich das Konzept der Sorptionsisotherme schon seit einiger Zeit eingebürgert (56,174,28,19,13,29,20,101,2); dennoch wurde es bis heute viel zu wenig beachtet. Da Nahrungsmittel verderblich sind, besteht die Hauptaufgabe der Nahrungsmittelindustrie in der Konservierung, d.h. im Schutz vor ungünstigen oder gar schädlichen Veränderungen (1,3,181,182, 76,142,42,131,161,117,120).

Die Bedeutung der Nahrungsmittel-Konservierung steigt parallel zur schlagartig zunehmenden Bevölkerung unseres Planeten. Man denke an den ungeheuren materiellen Aufwand, den es braucht, bis alle Menschen nur die minimalen 70 g Eiweissstoffe pro Tag erhalten, die für eine normale individuelle Entwicklung unentbehrlich sind; aber auch die Versorgung mit Fettstoffen und Kohlehydraten, sowie mit Vitaminen und Spurenelementen liegt vielerorts im argen, ganz zu schweigen von den Erfordernissen einer allgemeinen menschenwürdigen Hygiene (113,6,46,24).

Im Interesse einer zweckmässigeren Verteilung lebenswichtiger Güter wie Nahrungsmittel steht das Konservierungs- und Transportproblem im Vordergrund; es ergibt sich zwangsmässig,

dass getrocknete Güter leichter zu verpacken sind und geringere Transportkosten verursachen als feuchte oder nasse. Da somit die Trockenkonservierung die Priorität besitzt, erhebt sich die Frage nach geeigneten Methoden zur Beurteilung getrockneter Lebensmittel. So werden nach H. Mohler folgende Gesichtspunkte berücksichtigt (114):

1. Nährwerts- und Verdaulichkeits-Teste
2. Plasmolytischer Test
3. Sprödigkeitstest beim trockenen Material
4. Rekonstitutionstest beim aufgekochten Material
5. Aussehen, Geruch und Geschmack
6. Hygienische Teste (Gehalt an Mikroorganismen, Spritzmittelrückstände etc.)
7. Ausmass der Maillard-Reaktionen (Kondensationen zwischen Carbonyl- und Aminogruppen)
8. Untersuchungen über die oxydative Ranzigkeit der Fette
9. Enzymatische Untersuchungen
10. Sorptionsisotherme der getrockneten Materialien und kernmagnetisches Resonanzspektrum (4,127,154,155,156,183,36).

In dieser Aufzählung ist also die Aufnahme von Sorptionsisothermen in einem der zehn Punkte enthalten. Daraus geht unmittelbar die Bedeutung hervor, welche die Sorptionsisotherme für die Versorgung mit und Lagerung und Transport von getrockneten Lebensmitteln besitzt. Dabei gilt es, drei Arten von ungünstigen oder schädlichen Veränderungen zu vermeiden (35):

1. Mikrobiologische Veränderungen
   Hiezu zählt das Wachstum von Schimmelpilzen, Bakterien, Hefen und dergleichen.

2. Chemische Veränderungen
   wie Oxydation der Fette und Fischigwerden, sowie die Spaltung von Fetten durch Gewebeenzyme und schliesslich nichtenzymatische Bräunungsreaktionen.

3. Physikalische Veränderungen
wie Adsorption von Geruchsstoffen durch das Fett sowie Beeinflussung des Quellvermögens (Rekonstitution) und Brüchigkeit.

Da die vorliegende Arbeit sich zum grössten Teil mit dem Sorptionsvermögen getrockneter Nahrungsmittel befasst, ergibt sich die Notwendigkeit, das Sorptionsphänomen zusammen mit Problemen der Haltbarkeit und der Verderbnis derselben zu betrachten.

Es zeigt sich dabei, dass für die oben erwähnten Verderbniserscheinungen nicht in erster Linie der Wassergehalt des Lebensmittels ausschlaggebend ist, sondern vielmehr der relative Wasserdampfdruck über demselben (100). Der relative Dampfdruck des Wassers über dem Substrat ist nach Definition gleich dem Quotienten des absoluten Wasserdampfdruckes über demselben durch den Dampfdruck des reinen Wassers derselben Temperatur (Tafel 1):

$$(1) \quad \varphi = \frac{P}{P_o}$$

φ = relativer Dampfdruck
P = Dampfdruck des Wassers über dem Substrat
P_o = Dampfdruck des reinen Wassers bei derselben Temperatur

Die Sorptionsisotherme beschreibt, wie bei 1.2 dargelegt, den Zusammenhang von Wassergehalt und relativem Wasserdampfdruck einer wasserhaltigen Substanz bei konstanter Temperatur. Sehr oft ist diese Kurve S-förmig und zerfällt in die 3 Teile a, b, und c (Fig. 1). Diese Abschnitte mit ihren Uebergangs-

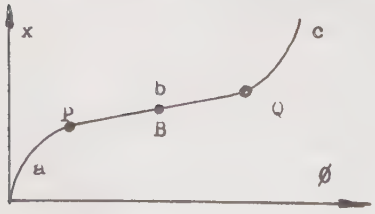


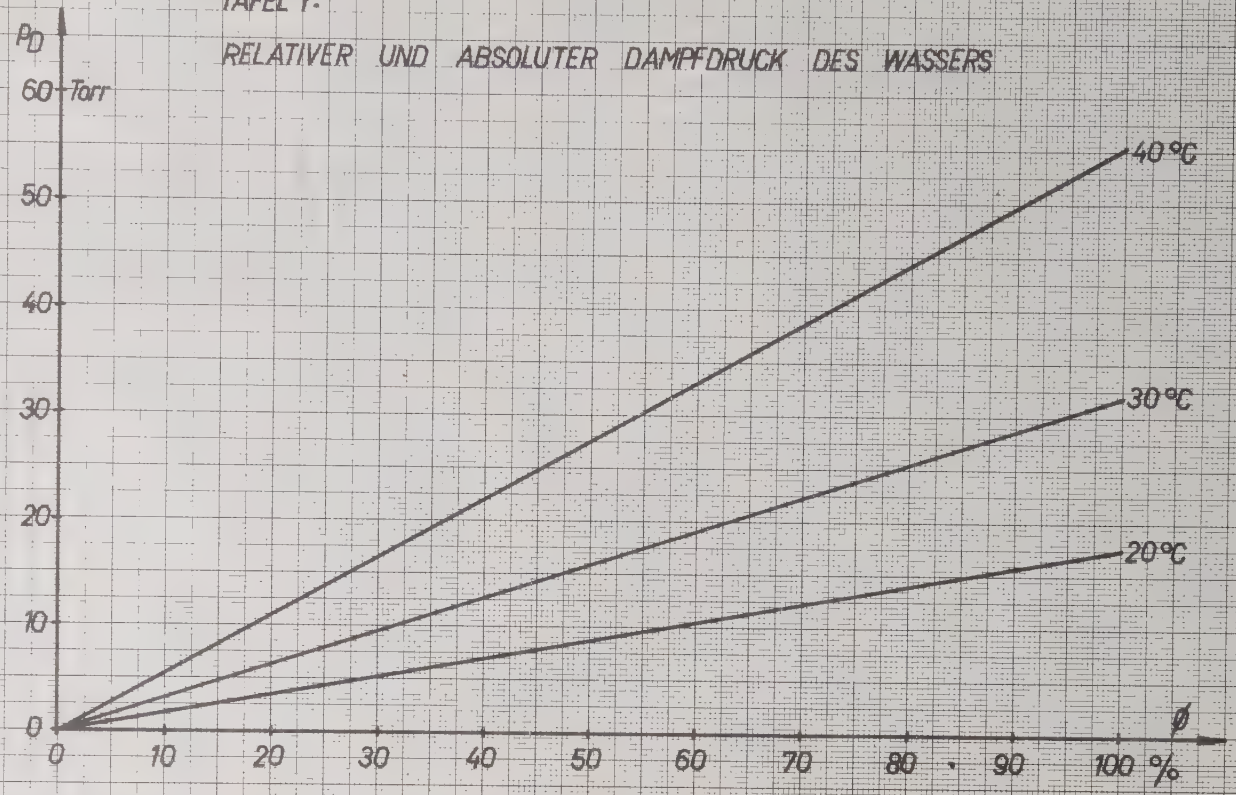
Fig. 1: Eine typische Sorptionsisotherme

φ = relativer Dampfdruck des Wassers

x = Wassergehalt des Gutes

TAFEL 1:

RELATIVER UND ABSOLUTER DAMPFDRUCK DES WASSERS



punkten haben nicht nur für die Haltbarkeit von verderblichen Produkten spezielle Bedeutung; vielmehr lassen sie sich - wie weiter unten gezeigt wird - auf molekulare Erscheinungen zurückführen.

So stellt Acker (1) fest, dass bei Verderbnisvorgängen, soweit sie nicht oxydativer Natur sind, nur das Wasser des Abschnittes c eine Rolle spielen kann. Lebensmittel, deren Wassergehalt kleiner ist als jener, der durch den Punkt Q (Fig. 1) charakterisiert ist, werden gegen Verderb weitgehend geschützt sein. Sind die Veränderungen durch Enzyme verursacht, so liegt der kritische Punkt in der Mitte des linearen Stückes b. Sind Bräunungsreaktionen zu befürchten, so liegt die obere Grenze von Wassergehalt und relativem Dampfdruck sogar in der Nähe des Punktes P.

Anderseits besteht in Abschnitt a erhöhte Oxydationsgefahr (Ranzigkeit) und ausserdem erleiden viele Substrate irreversible Veränderungen kolloidchemischer Natur, sodass sie beim spätern Zubereiten mit Wasser nicht mehr im gewünschten Ausmasse quellen. Der günstigste Punkt für den Sorptionszustand eines getrockneten Nahrungsmittels ist somit der Punkt P in Fig. 1.

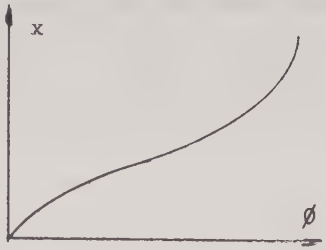
Im Kapitel 3.3 folgt eine Interpretation der Sorptionsisotherme, die Rücksicht nimmt auf die molekularen Gegebenheiten und somit die Form der Kurve weitgehend zu erklären vermag. Dort erfahren die drei Abschnitte einer Sorptionsisotherme eine einleuchtende Interpretation.

2. PHAENOMENE

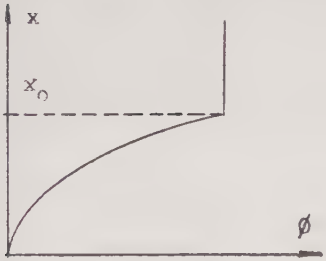
2.1 Formen der Sorptionsisotherme

Es ist von theoretischem wie von praktischem Interesse, Sorptionsisothermen nach ihrer Form zu ordnen, wie dies in Fig. 2 geschieht.

a. Ein- und mehrschichtige Sorption mit anschliessender Sättigung



b. Wie Isotherme a, jedoch mit zusätzlicher Kapillarkondensation bei höheren Feuchtigkeiten



c. Wie Isotherme a, jedoch mit nichthygroskopischem Charakter oberhalb der Gutsfeuchtigkeit x_0

d. Sorptionsisotherme einer ideal nichthygroskopischen Substanz

Fig. 2: Diverse Arten von Sorptionsisothermen

Die meisten in dieser Arbeit aufgenommenen Sorptionsisothermen gehören zum Typ b. Die eigentlichen Interpretation hiezu erfolgt in Kapitel 3.

2.2 Die Hysterese

Eine Sorptionsisotherme gemäss Fig. 1 entsteht dann, wenn die Gewichtszunahme einer trockenen Substanz aufgetragen wird als Funktion des relativen Wasserdampfdruckes des Gasraumes, in dem sich die Probe nach Einstellung des Gleichgewichtes befindet, wobei die Temperatur konstant ist. Geht man umgekehrt von feuchtem Material aus, das man in verschieden stark befeuchtete Gasräume verbringt, so müsste sich, wenn die im Substrat verbleibende Feuchtigkeit als Funktion des relativen Wasserdampfdruckes aufgetragen wird, derselbe Kurvenzug für die Desorption ergeben. Tatsächlich aber liegt die Desorptions-Isotherme etwas höher als die Sorptionsisotherme (Fig. 3), wobei die Abweichung ungefähr in der Mitte des Intervalls am grössten ist (31,104,9,50, 116,87,134,164). Diese Hysterese ist eine direkte Folge der Quellung des Substrates: es existiert bei einem gegebenen Dampfdruck nicht nur ein einziger Wassergehalt x im Gleichgewichtsfall, sondern es ist dem einen Dampfdruck ein ganzes Intervall Wassergehalte zugeordnet: der höchste ist jener, welcher der Desorptionsisotherme entnommen wird, während sich der niederste aus der Sorptionsisotherme ableitet. Beide Zustände liegen energetisch sehr nahe beieinander. Die Spannungsrelaxation zwischen den Molekülen des Substrates - die ja teils in Form von Micellen (51), teils aber in Form statistisch geformter Knäuel vorhanden sind - schreitet nur sehr langsam vorwärts. Eine derartige Relaxation hätte zur Folge, dass nach genügend langer Zeit, während der sich die Proben im Gasraum befinden, der Sorptions- und der Desorptionswassergehalt auf einen zwischen beiden liegenden Wert konvergieren. Der Zeitbedarf hiefür dürfte in die Monate gehen! Vergleichsweise sei erwähnt, dass die Aufnahme einer Sorptionsisotherme bei

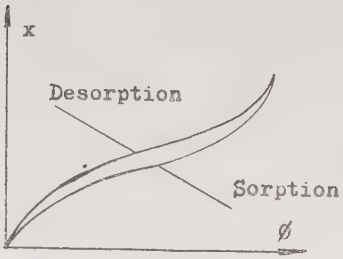


Fig. 3: Hysterese-Effekt

Zimmerdruck 2-3 Wochen beansprucht und bei 30 Torr sogar bloss 2-3 Tage!

2.3 Integrale und intervale Sorption

Gleiche Ursachen wie die Hysterese hat ein anderes Phänomen: Bringt man mehrere Proben einer scharf getrockneten Substanz in mehrere Gasräume definierter Feuchtigkeit, so heisst die durch dieses Verfahren aufgenommene Sorptionsisotherme "integral" (16,44); dies deshalb, weil jede Probe mit einem einzigen Schritt von der Trockenheit auf ihren endgültig gewünschten Feuchtigkeitszustand gebracht wird. Die Alternative hiezu ist die "differentiale" Sorption, bei der ein und dieselbe Probe sämtliche Feuchtigkeitsstufen durchläuft, wobei immer wieder die Gleichgewichtszustände abgewartet werden und die jeweilige Gewichtszunahme gemessen wird. Dabei zeigt es sich, dass die differentiale Sorptionsisotherme flacher verläuft als die integrale. Offenbar ist die differentiale Sorption "schonender" als die integrale: es besteht also die Tendenz, dass die Molekel des Substrates eher in ihrer ursprünglichen Lage belassen werden und dass umgekehrt bei der integralen Sorption mehr H-Brücken zwischen den Polymermolekülen aufgespalten werden und deshalb mehr Wasser sorbiert werden kann (99,172). Es ist interessant, zu sehen, wie eine relativ geringfügige Aenderung der Reaktionsbedingungen bereits einen derartigen Effekt zeitigen kann. Immerhin sind die Micellen auch unter diesen Bedingungen der integralen Sorption für das Sorbatwasser nicht erreichbar.

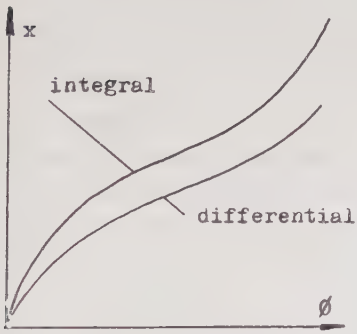


Fig. 4: Sorptions-Effekte

Die Isothermenmessungen dieser Arbeit beziehen sich ausschliesslich auf integrale Sorptionsisothermen.

2.4 Sorptionsvermögen und Kristallinität

Mellon et al. (110) stellen fest, dass die niedersten drei Vertreter der Oligoglycinreihe kein Wasser sorbieren können: die Sorptionsisotherme liegt somit in der Ø-Achse bis Dampfdrucke erreicht werden, die nahe dem Sättigungsdampfdruck liegen und entspricht dem Typus d der Figur 3.

Merklich ist die Sorption aber schon beim Tetrameren und noch ausgeprägter bei Hexameren, während die Sorption beim Polyclycinmethylester über das ganze Intervall rund doppelt so gross ist wie beim Hexameren. Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt zugleich die Kristallisierfähigkeit ab: die ersten drei Vertreter sind deutlich kristallin, während höhere Polyglycinester fürs Auge amorph sind und wahrscheinlich nur Micellen ausbilden können. Die Sorptionsisothermen für Glycin, Diglycin und Triglycin konnten reproduziert werden; präparative Schwierigkeiten bei der Darstellung der höheren Glieder der Polyglycinreihe verunmöglichten die weitere Ueberprüfung der Sorptionseigenschaften dieser Körper.

Beever et al. (17,18) finden ausserdem, dass in einem polymeren Körper wie Cellulose, Polyvinylalkohol oder Wolle nur die amorphen Anteile erreichbar sind für das Sorptionswasser und dass zwischen dem Kristallinitätsgrad eines Copolymeren und seiner Sorption eine lineare Beziehung besteht, mit deren Hilfe die Sorption für die völlig amorphe Substanz extrapoliert werden kann.

Die Arbeiten von Mellon und Beever lassen offenbar die Folgerung zu, dass die Sorption bei Polymeren sterisch gehindert wird durch die Anwesenheit kristalliner Bereiche, während die Sorption bei Oligomeren und Monomeren durch hohe Gitterenergien der Kristalle verunmöglicht wird. Diese Folgerung wird erhärtet durch Sorptionsisothermen von amorphen und kristallinen Zuckern von Stitt (170), welche zeigen, dass die amorphe Konfiguration beträchtliche Mengen Wasser sorbieren kann und dass die Sorptionsisotherme bei kristallinen Hydraten treppenförmig ist.

2.5 Der Wasserausgleich

Im allgemeinen haben zwei verschiedene Substanzen auf Grund ihrer unterschiedlichen Bindungseigenschaften des Wassers ganz verschiedene Sorptionsisothermen. Das führt dazu, dass zwei verschiedene Substanzen bei ein und demselben Wassergehalt verschiedene Dampfdrucke des Wassers über ihrer Oberfläche aufweisen können. In Fig. 5 werden die Verhältnisse graphisch erläutert.

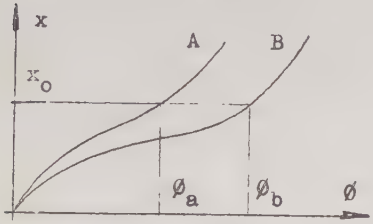


Fig. 5: Sorptionsisotherme zweier Substanzen

Dargestellt sind hier die Sorptionsisothermen der Substanz A und der Substanz B bei derselben Temperatur. Wie die Figur verrät, ist bei der Gutsfeuchtigkeit x_o, welche bei beiden Substanzen A und B dieselbe sein soll, der Dampfdruck der Substanz A gleich ϕ_a und der Dampfdruck der Substanz B gleich ϕ_b. Diese beiden Dampfdrucke sind aber, wie die Figur zeigt, gänzlich verschieden voneinander.

Befinden sich A und B in gleichen Mengen in einem abgeschlossenen System bei konstanter Temperatur, so tritt ein Wassertransport ein, wobei Wasser aus B verdampft und von A sorbiert wird. Dadurch ändern sich die Dampfdrucke ϕ_a und ϕ_b solange, bis sie einander gleich sind: damit ist das Gleichgewicht eingetreten. Salwin et al. (144,145) haben diese Zusammenhänge quantitativ erfasst und sind zu folgendem Ausdruck gelangt (Fig. 6):

Es sei:

x'_a der Wassergehalt von A	}	am Anfang
x'_b der Wassergehalt von B	}	
x''_a der Wassergehalt von A	}	bei Gleichgewicht
x''_b der Wassergehalt von B	}	

ϕ'_a relativer Wasserdampfdruck von A
ϕ'_b relativer Wasserdampfdruck von B } am Anfang

ϕ_g relativer Wasserdampfdruck von A und B } bei Gleichgewicht

S_a die Steigung der Isotherme von A
S_b die Steigung der Isotherme von B

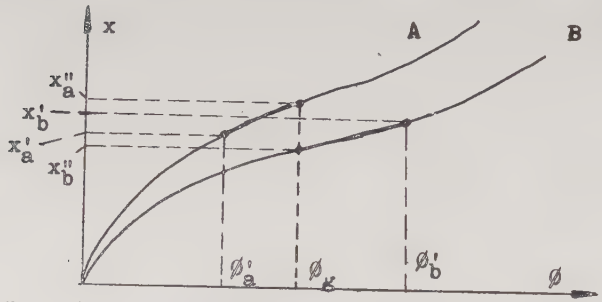


Fig. 6: Isothermen zweier Substanzen vor und nach Gleichgewichts - Einstellung

Somit ist: $S_a = (x''_a - x'_a)/(\phi_g - \phi'_a)$, die absolute Gleichgewichtszunahme von A: $x''_a - x'_a = S_a\ (\phi_g - \phi'_a)$ und jene von B: $x''_b - x'_b = S_b\ (\phi_g - \phi'_b)$.

Die Summe beider Terme ist identisch null als Gleichgewichtsbedingung: $S_a\ (\phi_g - \phi'_a) + S_b\ (\phi_g - \phi'_b) = 0$. Damit ist der Wasser-Dampfdruck ϕ_g bei Gleichgewicht:

$$\phi_g = \frac{\phi'_a S_a + \phi'_b S_b}{S_a + S_b} \quad ; \quad \text{allgemein:} \quad \phi_g = \frac{\sum \phi_i S_i}{\sum S_i} \qquad (2)$$

Diese Formel ist aus zwei Gründen eine Näherung: erstens wird die Steigung der Isothermen im betrachteten Abschnitt als konstant angenommen und zweitens wird die Hysterese ignoriert: die Näherung setzt voraus, dass Sorptions- und Desorptionsisothermen von A und B identisch sind. Streng betrachtet erfolgt die Desorption von B nicht entlang der Sorptionsisotherme, sondern innerhalb des Hysteresegebietes oder aber auf der Desorptionsisotherme. Dennoch ist die Formel ein wertvolles Hilfsmittel zur Berechnung von derartigen Systemen.

2.6 Wasserbindungsverhältnisse

Wie eingangs festgestellt wurde, zeigt die physico-chemische Sorption im allgemeinen keine definierten stöchiometrischen Verhältnisse. Grund dafür ist die Tatsache, dass sich nicht nur zwischen den sorptionsfähigen Gruppen der Substratmoleküle und dem sorbierten Wasser H-Brücken ausbilden können, sondern auch zwischen benachbarten Molekülteilen der Polymerenmoleküle (16). Ausmass und Anzahl solcher Bereiche, in denen Orientierung zwischen den Makromolekülen vorliegt, sind sehr variabel und deshalb lassen sich bei makroskopischer Betrachtung keine stöchiometrischen Zusammenhänge aufzeigen.

Dennoch ist es in einzelnen wenigen Fällen gelungen, quantitative Aussagen zu machen. So befassten sich Mellon et al. (110) mit dem Sorptionsbeitrag der Peptidgruppe in Polypeptiden; ferner befassten sich dieselben Autoren mit dem Sorptionsbeitrag der Amino- und Guanidogruppe bei Casein (107, 109) und den Einflüssen der äussern Struktur der Polypeptide (108), während Pauling (129) ähnliche Betrachtungen an Nylon anstellt. Sponsler et al. (166) untersuchten wässrige Gelatinesysteme und gelangten dabei zu folgenden Zahlen (Tab. 1):

Tab. 1: Durch funktionelle Gruppen sorbierte Anzahl H_2O-Moleküle

Gruppe:	theor. Anzahl	experim. Anzahl
H_2O	4	4
-OH	3	3
-COOH	5-4	4
=O	2	2
$-NH_2$	3	3
=NH	2	...
≡N	1	...

Dabei stellen die Autoren mittels IR-Spektren fest, dass H-Brücken vorliegen. Hieraus ersieht man, dass die Sorptionsfähigkeit von Stickstoffverbindungen wenigstens theoretisch mit sinkender Anzahl H-Atome absinkt: offenbar wird das Wasser durch das Sauerstoffatom mit einer H-Brücke an das H-Atom des Amins gebunden. - Enderby (47) stellt analoge Betrachtungen bei Cellulose an und schliesst auf 2 H-Brücken pro H_2O als Mittelwert, während Riedel (137,138,139,140) findet, dass eine Peptidgruppe 2 Moleküle Wasser binden kann. Wie Riedel hat auch Nemitz (121) Ausfrierungsversuche durchgeführt, um den Anteil des gebundenen Wassers in Muskelfleisch festzustellen; Hamm (69,70), Gröschner (63) und Görling (59) hingegen führten bei höheren Wassergehalten Pressversuche durch. Kohlschütter (92) untersuchte die Wasserbindung in Silicagel und fand, dass mittels dielektrischer Messungen nicht unterschieden werden kann zwischen gebundenem und ungebundenem Wasser.

Während Quellungserscheinungen schon bei Substanzen auftreten, welche keine oder nur wenige elektrische Ladungen tragen (173), (167), machen sich Quellungserscheinungen bei natürlichen oder künstlichen Polymeren, die elektrische Ladungen enthalten, sehr viel stärker bemerkbar. Solche Substanzen sind etwa Eiweisstoffe mit polaren Seitenketten, welche mit Anionen und Kationen Salzbildungen eingegangen sind (69,70) oder Ionenaustauscher und deren Salze (73,41,40,60, 61). Diese starken Sorptionstendenzen sind weitgehend auf die Ausbildung eines Donnan-Gleichgewichtes zurückzuführen (58), wie denn auch der Quellungszustand der künstlichen Muskeln von W. Kuhn teilweise bedingt ist durch die Ausbildung von Donnangleichgewichten (neben elektrostatischen Abstossungskräften), (95,96).

2.7 Die Abhängigkeit des Wasserdampf-Partialdruckes von der Temperatur

Für eine reine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit der Gasphase wird diese Abhängigkeit beschrieben durch das Dampfdruckgesetz von Clausius-Clapeyron (94,162):

$$A = \int_{V_F}^{V_D} T \frac{dp}{dT} dV = T \frac{dp}{dT} (V_D - V_F) \qquad (3)$$

Dabei ist: A = Molare Verdampfungswärme
V_D = Molvolumen des Dampfes
V_F = Molvolumen der Flüssigkeit
p = Dampfdruck
R = allgemeine Gaskonstante
T = absolute Temperatur

Ist das Molvolumen des Dampfes viel grösser als das Molvolumen der Flüssigkeit, gilt näherungsweise:

$$V_D - V_F = RT/p$$

und der Ausdruck für die molare Verdampfungswärme heisst dann

$$A = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \cdot RT^2 = \frac{d \ln p}{d T} \cdot RT^2 \qquad (4)$$

und somit ist

$$\ln p = \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} = - \frac{A}{RT} + C, \qquad \text{oder:}$$

$$p = C \cdot e^{-\frac{A}{RT}}, \text{ wobei } A(T) = \text{const. sei.} \qquad (5)$$

Um aus Formel (4) die Verdampfungsenergie (dem Betrage nach gleich der Kondensationsenergie) zu berechnen, sind Dampfdruckmessungen bei mindestens zwei Temperaturen nötig:

$$p_1 = C \exp\left(-\frac{A}{RT_1}\right); \text{ bzw. } \ln p_1 = \ln C - \frac{A}{RT_1}$$

$$p_2 = C \exp\left(-\frac{A}{RT_2}\right); \text{ bzw. } \ln p_2 = \ln C - \frac{A}{RT_2}$$

Somit ist: $$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2}\right)$$

und da R = 1,98 cal/mol. grad ist, gilt:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{A}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{A}{4{,}574}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (6)$$

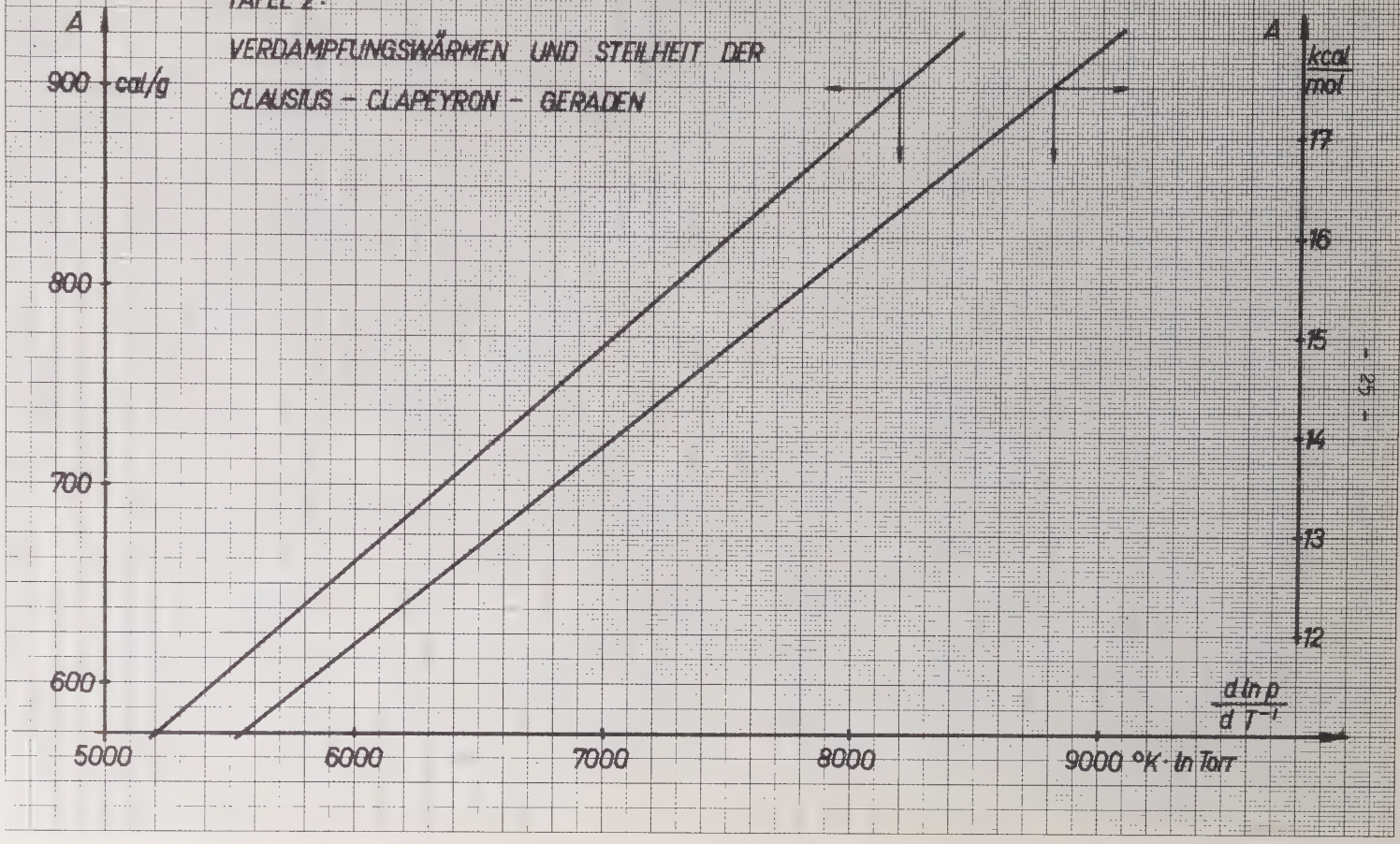
Somit kann bei Kenntnis der Dampfdrucke p_1 und p_2 derselben Substanz bei den Temperaturen T_1 und T_2 die Verdampfungsenergie A berechnet werden.

Diese Verhältnisse lassen sich graphisch veranschaulichen, indem der Logarithmus des Dampfdruckes einer Substanz als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen wird: es entsteht eine Gerade, deren Neigung abhängig ist von der Kondensationswärme (Clausius-Clapeyron-Gerade).

Tafel 2 zeigt die Beziehung zwischen der Neigung verschiedener solcher Geraden und der daraus abgeleiteten Kondensationswärmen.

Bei einer Flüssigkeit, welche in einem Substrat sorbiert ist, besteht formal dieselbe Abhängigkeit - vorausgesetzt, dass die fragliche Substanz keinen Umwandlungspunkt besitzt im beobachteten Temperaturintervall: ein Festkörper darf seine Kristallstruktur und eine Lösung ihre Hydrationszahl nicht ändern. Sonst würden Knicke in der "Geraden" auftreten (186).

Aus der Literatur ist nichts bekannt über die Wassersorption von Polymeren bei den Umwandlungspunkten erster Ordnung (Verschwinden kristalliner Bereiche) und zweiter Ordnung (Uebergang vom harten Habitus zum weichen, gummiartigen) beim Erhitzen von Kohlehydraten und Polypeptiden. Bei der Stärke zum Beispiel dürften allerdings beide Umwandlungspunkte oberhalb der Zersetzungstemperatur liegen und ausserhalb des Temperaturbereiches sein, in welchem die Messungen durchgeführt werden. Somit lässt sich das Gesetz von Clausius-Clapeyron auch auf feuchte Polymeren anwenden, insbesondere auf Kohlehydrate und Polypeptide.


TAFEL 2:
VERDAMPFUNGSWÄRMEN UND STEILHEIT DER
CLAUSIUS – CLAPEYRON – GERADEN
A
900
cal/g
800
700
600
A
kcal/mol
17
16
15
14
13
12
5000
6000
7000
8000
9000 °K · ln Torr
d ln p / d T⁻¹

Nemitz (121) und Wahba (180) teilen mit, in welcher Weise Sorptionswärmen auch direkt kalorimetrisch gemessen werden können.

2.8 Die Abhängigkeit des Wasserdampf-Partialdruckes vom äussern Druck

Während die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes ein Effekt ist, der sich sehr stark bemerkbar macht, bleibt die Abhängigkeit des Dampfdruckes vom äussern Druck sehr gering. Quantitativ wird sie beschrieben durch die Formel (94):

$$p_2 = p_1 \left[1 + \frac{V_F}{RT} \; (P_2 - P_1) \right] \qquad (7)$$

dabei ist: p_1 = Dampfdruck beim Aussendruck P_1
p_2 = Dampfdruck beim Aussendruck P_2
V_F = Molvolumen der Substanz im flüssigen Zustand

Es interessiert hier speziell, wie sehr der Wasserdampfdruck in einem Exsiccator durch ein teilweises Evakuieren geändert wird: die Aenderung des äussern Druckes sei 30 Torr - 730 Torr = - 700 Torr = - 0,925 at; V_F = 18 ml, R = 0,0821 lat und T = 303°K. Also ist

$$p_2 = p_1 \left[1 - \frac{0{,}018 \text{ l} \cdot 0{,}925 \text{ at}}{0{,}0821 \text{ lat} \cdot 303} \right] = p_1 \, (1 - 0{,}000689)$$

Die Druckabnahme von 700 Torr = 0,952 at hat also eine Verminderung des Wasserdampfdruckes um rund 0,7 Promille zur Folge! Dieser Effekt ist kaum wahrnehmbar und kann in praxi vernachlässigt werden.

3. SORPTIONS - THEORIEN

3.1 Die Isotherme nach Freundlich

Die älteste quantitative Erfassung von Sorptionsvorgängen ist jene von Freundlich. Es handelt sich dabei um eine völlig empirische Formel ohne theoretische Bedeutung:

$$x = a\phi^m \qquad (8)$$

Dabei sind: x = prozentuale Massenzunahme durch die Sorption

ϕ = relativer Dampfdruck, bzw. relative Feuchtigkeit

a, m = Materialkonstanten ($m < 1$)

Durch Logarithmieren ergibt sich die Form

$$\log x = \log a + m \log \phi$$

sodass eine Gerade entsteht, wenn log x gegen log ϕ aufgetragen wird; der Ordinatenaxenabschnitt ist gleich log a. Typische Freundlich-Isothermen haben die Form der Isotherme in Fig. 2a (liegende Parabel) und gelten ausserdem nur im mittleren Dampfdruckbereich: bei niedrigen ϕ-Werten gilt das Henrysche Gesetz (linearer Bereich) und bei hohen ϕ-Werten tritt oft gar keine Sättigung auf (wie dies die Freundlichsche Formel postuliert), sondern sogar vermehrte Sorption (Fig. 2b), welche durch Kapillarkondensation verursacht wird (54).

Fromherz (52), Wittenberger (188) und Guggenheim et al. (65) geben in ihren Aufgaben-Sammlungen passende Uebungsbeispiele.

3.2 Die Isotherme nach Langmuir

Auf Grund kinetischer Betrachtungen hat Langmuir (58) im Jahre 1918 eine Gleichung abgeleitet, die auch für niedere Druckbereiche gilt und die auch - entsprechend der kinetischen Ableitung - theoretische Bedeutung besitzt. Ihr einziger Nach-

teil besteht darin, dass sie wie die Freundlichsche Formel voraussetzt, bei höheren Partialdrucken würde ebenfalls Sättigung auftreten und keine Kapillarkondensation. Diese Voraussetzung trifft zu etwa bei Edelgasen oder niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen auf Aktivkohlen, Tonerden oder Metalloxyden (72,86). Wird Wasser als Sorbat verwendet, tritt jedoch Kapillarkondensation auf, speziell dann, wenn das Substrat quellbar ist.

Langmuir vergleicht die Sorptionsgeschwindigkeit K_S mit der Desorptionsgeschwindigkeit K_D und setzt beide Grössen einander gleich im Falle des Gleichgewichts. Ist das Substrat teilweise mit Sorbatmolekeln belegt und ist θ das Ausmass der Belegung, so ist $(1-\theta)$ das Ausmass des nicht belegten Substrates. Somit ist:

$$K_S = kp\ (1-\theta) \qquad \text{und}$$

$$K_D = k'\theta \qquad \text{wenn } T = \text{const.},$$

wobei k und k' zwei Konstanten sind und p der Druck des Sorbates im Gasraum darstellt. Im Gleichgewichtsfall ist $K_S = K_D$ oder:

$$kp\ (1-\theta) = k'\theta \qquad \text{und}$$

$$\theta = \frac{kp}{kp+k'}$$

Wird nun das Substrat monomolekular mit dem Sorbenten belegt, so ist die pro Masseneinheit Substrat sorbierte Menge Sorbens proportional zu θ:

$$a = \frac{x}{m} = k''\theta, \quad \text{wobei } k'' = \text{const.}$$

Setzt man den obigen Ausdruck für θ ein, so ergibt sich:

$$a = \frac{(kk''/k')\ p}{(k/k')\ p + 1} = \frac{k_1 p}{k_2 p + 1}, \quad \text{wobei } \begin{matrix} k_1 = \text{const.} \\ k_2 = \text{const.} \end{matrix}$$

Anders geschrieben:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1}\, p \qquad (9)$$

Dies ist die Gleichung der Langmuirschen Isotherme.

Aus ihr geht unmittelbar hervor, dass für kleine Drucke der zweite Term vernachlässigbar klein wird gegenüber dem ersten. Somit ist:

$$a = k_1 p \quad \text{(Henry'sches Gesetz)}$$

Das heisst, dass die sorbierte Menge proportional ist zum Druck des Sorbenten. Damit ist die Gültigkeit der Langmuir-Formel im Gebiet kleiner Drucke erwiesen, in einem Gebiet, wo die Freundlichsche versagt.

Für hohe Drucke kann der erste Term gegenüber dem zweiten vernachlässigt werden:

$$a = \frac{k_1}{k_2} \qquad (9a)$$

Auf Grund dieses Ausdruckes ist die sorbierte Menge nicht mehr druckabhängig; es tritt eine Sättigung ein wie bei der Isotherme nach Freundlich (90,130). Diese Folgerung steht vielfach im Widerspruch mit experimentellen Befunden (vgl. Fig. 2) und ist Anlass zur Entwicklung weiterer Sorptions-Theorien (33,74,84,83,71,111). Im mittleren Druckbereich jedoch hat die Langmuirsche Isotherme die Form

$$a = kp^n \qquad (9b)$$

und ist somit konform zur Freundlichschen; diese ist also ein Spezialfall jener (49). Eine ähnliche (jedoch semi-empirische) Formel wurde von Riedel (137) vorgeschlagen.

3.3 Die BET-Isotherme

Brunauer, Emmett und Teller (25) haben 1938 eine Arbeit publiziert, welche die Kapillarkondensation bei höheren Drucken berücksichtigt; die von ihnen vorgeschlagene Isothermenform (im folgenden kurz BET-Isotherme genannt) stimmt weitgehend überein mit den experimentellen Daten (165,59,147).

Die BET-Isotherme ist eine Verallgemeinerung jener von Langmuir; sie setzt voraus, dass das Substrat nicht nur monomo-

lekular bedeckt wird (wie bei Langmuir), sondern dass das Sorbat in mehreren Molekülschichten ablagert auf dem Substrat. Dadurch erhält die BET-Isotherme denn auch die sigmoide Form (bei niedern Drucken konkav und bei hohen Partialdrucken konvex zur Druckachse).

Ist S_1, S_2, S_3,.....S_i,....gleich der durch 1, 2, 3,.....i, ... Molekülschichten bedeckten Oberfläche des Substrates, so gilt für den Gleichgewichts-Zustand, dass die auf der blossen Oberfläche pro Zeiteinheit sorbierte Menge Dampf gleich der Verdampfungsgeschwindigkeit der ersten Schicht ist:

$$a_1 p S_o = b_1 S_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \qquad (10a)$$

p = Druck
E_1 = Sorptionswärme der 1. Schicht
a_1, b_1 = const.

Im Gleichgewichtsfall bleibt ausserdem S_1 konstant. An und für sich kann sich S_1 auf vier Arten verändern: durch Kondensation auf der blossen Oberfläche, durch Verdampfung der ersten Schicht, durch Kondensation auf der ersten Schicht und durch Verdampfung der zweiten Schicht. Also ist:

$$a_2 p S_1 + b_1 S_1 \cdot \exp(-E_1/RT) = b_2 S_2 \cdot \exp(-E_2/RT) + a_1 p S_o \qquad (10b)$$

wobei die Konstanten a_2, b_2 und E_2 analog den Konstanten a_1, b_1 und E_1 definiert sind. Aus (10a) und (10b) folgt:

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 \cdot \exp(-E_2/RT) \qquad (10c)$$

d.h., die Kondensationsgeschwindigkeit der ersten Schicht ist gleich der Verdampfungsgeschwindigkeit der zweiten Schicht. Erweitert man diese Argumentation für die folgenden Schichten, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} a_3 p S_2 &= b_3 S_3 \cdot \exp(-E_3/RT) \\ &\vdots \\ a_i p S_{i-1} &= b_i S_i \cdot \exp(-E_i/RT) \end{aligned} \tag{11}$$

Aus der Definition für S_i folgt für die totale Oberfläche des Substrates:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \tag{12}$$

und das sorbierte Gasvolumen ist

$$v = v_0 \cdot \sum_{i=0}^{\infty} i S_i \tag{13}$$

wobei v_0 gleich dem pro cm2 Oberfläche sorbierten Gasvolumen der ersten Schicht ist. Aus (12) und (13) folgt:

$$\frac{v}{A v_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \tag{14}$$

v_m = sorbiertes Gasvolumen in der vollständigen ersten Schicht

Diese Summation lässt sich unter der vereinfachten Annahme ausführen, dass gilt:

$$E_2 = E_3 = \ldots\ldots\ldots = E_i = E_L \tag{15}$$

E_L = Kondensationswärme

und

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \ldots\ldots b_i/a_i = g \tag{16}$$

Mit andern Worten sagt diese Annahme aus, dass sich das Sorbat, das im Substrat festgehalten wird, mit Ausnahme der

ersten Schicht gleich verhält wie in reinem und flüssigem Zustand.

Es lassen sich nun S_1, S_2,.....S_i durch S_o ausdrücken:

$$S_1 = yS_o; \quad y = (a_1/b_1)\, p \cdot \exp(E_1/RT) \tag{17}$$

$$S_2 = \phi S_1; \quad \phi = (p/g) \cdot \exp(E_L/RT) \tag{18}$$

$$S_3 = \phi S_2 = \phi^2 S_1 \tag{19}$$

$$S_i = \phi S_{i-1} = \phi^{i-1} S_1 = y\phi^{i-1} S_o = C\phi^i S_o \tag{20}$$

dabei ist

$$C = y/\phi = a_1 g/b_1 \cdot \exp \frac{E_1 - E_L}{RT} \tag{21}$$

Durch Substitution in (14) folgt:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CS_o \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_o + CS_o \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \tag{22}$$

Die Summation im Nenner bezieht sich auf eine unendliche geometrische Reihe der Form

$$\sum_{i=1}^{\infty} \phi^i = \frac{\phi}{1-\phi} \tag{23}$$

während die Summe im Zähler sich wie folgt umformen lässt:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i\phi^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} \phi^i = \frac{x}{(1-x)^2} \tag{24}$$

Also ist:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C\phi}{(1-\phi)(1-\phi + C\phi)} \tag{25}$$

Bei der Sorption auf einer freien Oberfläche werden beim Sättigungsdruck eine unendliche Anzahl Schichten aufgebaut: für $V = \infty$ und $p = p_o$ wird $x = 1$.

Also wird (18) zu

$$(p_o/g) \cdot \exp (E_L/RT) = 1 \; ; \quad \phi = p/p_o \tag{26}$$

Eingesetzt in (25), folgt daraus die Isothermengleichung:

$$V = \frac{Vm\ Cp}{(p_o-p)\ [\ 1 + (C-1)(p/p_o)]} \tag{27}$$

Diese Formel beschreibt tatsächlich eine sigmoide Kurve, die bei kleinen Drucken konkav ist zur Druckachse und gegenüber dieser konvex wird, wenn p nach p_o strebt.

Für $p \to p_o$ und $C \gg 1$ wird aus (27):

$$V = \frac{\frac{pV_mC}{p_o}}{1 + \frac{Cp}{p_o}} \tag{28}$$

Dies ist - den Voraussetzungen entsprechend - eine Spezialform der Langmuir-Gleichung. (27) lässt sich auch in folgender Form darstellen:

$$\frac{p}{V(p_o-p)} = \frac{1}{V_mC} + \frac{C-1}{V_mC} \cdot \frac{p}{p_o} \tag{29}$$

Wird in einer graphischen Darstellung $p/v(p_o-p)$ als Funktion von p/p_o aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $1/V_mC$ und der Steigung $(C-1)/V_mC$. Aus diesen beiden Daten lassen sich V_m (= Volumen des in der kompletten ersten Schicht sorbierten Gases) und die Konstante C bestimmen. Wie die Autoren weiter zeigen, ist:

$$C = \exp \frac{E_1-E_L}{RT} \tag{30}$$

$$(\text{oder } E_1-E_L = 2{,}303\ RT \log C)$$

Falls die sorbierte Schichtdicke nur beschränkt ist, dürfen die beiden Reihen in (22) nicht bis unendlich berechnet werden, sondern bloss bis zur endlichen Zahl n; in diesem

Falle wird (29) zu

$$V = \frac{V_m C\phi}{(1-\phi)} \cdot \frac{1 - (n-1)\,\phi^n + n\phi^{n+1}}{1 + (C-1)\,\phi - C\phi^{n+1}} \qquad (31)$$

Formel (31) ist die allgemeinste Formel der BET-Isotherme: für $n = 1$ vereinfacht sie sich zur Langmuir-Isotherme und für $n = \infty$ ergibt sich (29), welche für freie Oberfläche gilt.

Auf Grund des hier Gesagten lässt sich also der in Fig. 1 dargestellte Kurvenzug wie folgt interpretieren: der Abschnitt a der Isotherme ist jener Bereich, bei welchem das Substrat monomolekular bedeckt wird. Im Punkt P ist diese Bedeckung vollendet; die weitere Sorption im Bereich b führt zur polymolekularen Bedeckung, während im Abschnitt c Kapillarkondensation erfolgt; d.h. mikroporöse Kavernen, Spalten, Risse und dgl. füllen sich vollständig mit Sorbat, was zur verstärkten Gewichtszunahme führt, die für sehr viele Isothermen charakteristisch ist.

Es ist Boehm (21) gelungen zu zeigen, dass die Adsorption gemäss BET keineswegs nur in der Gasphase gilt, indem etwa Phenol aus unpolaren Lösungsmitteln an hydrophile Oberflächen nach demselben Mechanismus sorbiert wird. Umgekehrt postulieren Haurowitz (72) und Nemitz (121) eine Einschränkung des BET-Konzeptes bei Eiweisstoffen, da das Wasser nicht gleichmässig in Schichten (wie nach BET vorgeschlagen), sondern von polaren Seitenketten selektiv sorbiert wird.

Wenn das BET-Modell mitunter auch kleine Unzulänglichkeiten zeigen mag, so ist es doch dasjenige, das dank seiner universellen Anwendbarkeit die weiteste Verbreitung gefunden hat.

4. MESSUNG DER ISOTHERMEN

4.1 Vorgehen und Apparaturen

Die Aufnahme der Isothermen zerfällt in die Messung zweier Grössen: des Wassergehaltes und des Wasserdampfdruckes. Im folgenden wird eine Anzahl bekannter Methoden aus der Literatur aufgezählt (112,105,106).

4.2 Einstellung des Wasserdampfdruckes (Angleichung)

Die Einstellung der gewünschten Luftfeuchtigkeit kann dadurch erfolgen, dass der einzustellende Gasraum in Kontakt mit einer hinreichend grossen Menge einer geeigneten wässerigen Lösung von bekanntem Gehalt verbracht wird. Als Lösungen kommen gesättigte Lösungen meist anorganischer Salze in Frage, wobei das Salz zur gut kontrollierbaren Einstellung des Gleichgewichtes einen Bodenkörper bilden muss (187). Ausserdem haben sich Schwefelsäurelösungen als geeignet erwiesen; da hier jedoch kein Bodenkörper vorhanden ist, kann sich im Verlauf des Versuchs der Säuretiter sowie der Wasserdampfdruck der Säurelösung etwas ändern. Dennoch ist diese Methode sehr genau und einfach : die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit der Säure ergibt sich aus einer Titration und der Ablesung einer Eichkurve. Aus diesem Grunde wurde diese Methode in der vorliegenden Arbeit sehr oft angewandt. Eine entsprechende Eichmethode mit Glycerin-Wasser und dem Brechungsexponenten als Kriterium der Gleichgewichtseinstellung versagte wegen der hohen Viskosität der Lösungen, sodass die Versuche schon frühzeitig abgebrochen werden mussten (64,80,169,133).

Ein bedeutender Vorteil dieser Angleichsmethoden liegt darin, dass Serienmessungen durchgeführt werden können.

4.3 Eigentliche Messung des Wasserdampfdruckes

Mechanische Messung: Wahrscheinlich die älteste Methode ist die Haarhygrometrie. Sie ist nicht sehr genau ($\pm$ 2%), eignet

sich aber gut für orientierende Versuche. Die Angleichzeit liegt zwischen 7 und 15 Minuten (141).

Gravimetrische Mehtode(101): Ein bekanntes Gasvolumen wird durch eine Trockenpatrone gestossen oder gesogen, wobei die Gewichtszunahme der Patrone gleich dem absoluten Wassergehalt des Gases ist. Diese Methode eignet sich besonders für fliessende Gasmengen (dynamische Systeme).

Manometrische Messung (97): Hier wird der Wasserdampfdruck direkt gemessen als Differenz der Dampfdrucke feuchter Luft und derselben Luftmenge im selben System nach dem Trocknen bzw. Ausfrieren. Diese Methode ist sehr präzis; Serienmessungen sind jedoch nicht möglich.

Taupunkt-Messung (27): Diese Methodik hat im Laufe der Zeit Modifikationen erhalten, die geeignet sind, den Taupunkt elektrisch zu messen und automatisch zu registrieren. Aber auch die ursprüngliche Form und Ausführung der Taupunktmessungen liefert sehr genaue Resultate. Deshalb wurde sie hier benützt, um Tabellenwerte aus der Literatur zu überprüfen.

Psychrometrische Methode (93): Auch diese leistet in der Technik der Luftkonditionierung gute Dienste bei orientierenden Versuchen. Zur Automatisierung von Luftkonditionierungs-Anlagen ist sie aber ungeeignet und wird durch elektrische Messgeräte ersetzt.

Elektrolytische Messung (89): Ein Luftstrom von bekanntem Durchsatz streicht über eine dünne Schicht Phosphorpentoxyd, wobei durch Chemosorption Phorphorsäure entsteht. Diese gewährleistet den Durchgang von elektrischem Strom zwischen zwei angelegten Edelmetallelektroden mit konstanter Potentialdifferenz. Damit ist die elektrische Stromstärke proportional dem absoluten Wassergehalt der Luft bei konstantem Durchsatz (Anwendung des Faradayschen Gesetzes).

Diffusions-Hygrometrie (62): Diese Methode benützt die Druckdifferenz über einer Tonmembran, welche einen absolut trokkenen Gasraum abtrennt von der zu messenden Luftmasse.

Corona-Beeinflussung (5): Bei einer elektrischen Entladung ist die Anzahl der fadenförmigen Entladungen, die innerhalb der Corona pro Zeiteinheit gebildet werden, stark und reproduzierbar abhängig von der Luftfeuchtigkeit.

Messung mit Lithiumchlorid-Zellen (190,189,184): Mit diesen Zellen, welche beide den hygroskopischen Charakter des Lithiumchlorids zunutze machen, lassen sich zwei Grössen messen: der Taupunkt und der elektrische Widerstand. Nach dem erstgenannten Prinzip funktionieren die Instrumente von Hickes (77) und Mossel (118); jene von Brastad und Dunmore (23,53) messen den elektrischen Widerstand. Alle diese Instrumente sind leicht zu handhaben und lassen sich, da die Resultate auf elektrischen Wegen übermittelt werden, bequem zur Automatisierung von Anlagen benützen.

Leitfähigkeitsmessung: Gaegauf (55) beschreibt ein Gerät, welches mittels blanker Elektroden die elektrische Leitfäg higkeit von Papier- oder Textilbahnen misst. Es scheint, dass dieses Instrument speziell in der Papier- und Textilindustrie benützt wird und wegen seines speziellen Baues sonst keine Verwendung gefunden hat. -

Aus Gründen der Zweckmässigkeit wurden folgende Methoden ausgewählt und miteinander verglichen, wobei auf ihre Eignung acht gegeben wurde:

- Angleichung des Messgutes mit der Schalenmethode: Dieses Vorgehen erlaubt, eine Vielzahl von Proben simultan definierten Luftfeuchtigkeiten auszusetzen. Passende Gefässe zur Herstellung verschiedener Luftfeuchtigkeiten sind Exsiccatoren. - Die Schalenmethode eignet sich aber nicht für Messungen der Sorptionskinetik.
- Angleichung des Messgutes im Isoteniskop: Die Schalenmethode wird aufs beste ergänzt durch dieses Instrument: eine einzige Substanzprobe wird der gewünschten Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und gleichzeitig die Gewichtszunahme der Probe von aussen gemessen, ohne das System zu stören.

- Messung des Dampfdruckes nach Mossel: Der Umgang mit diesem Instrument ist sehr einfach, sodass es sich speziell für industrielle Anwendungen eignet. Der Zeitbedarf pro Messung liegt zwischen 20 und 50 Minuten, was sich günstig auswirkt, obwohl der Dampfdruck nur einer Substanz aufs mal gemessen werden kann.

- Direkte Dampfdruckmessung nach Legault: Diese Methode, die zur Erhöhung der Empfindlichkeit ein Schwimmermanometer benützt, ermöglicht es, den absoluten Wasserdampfdruck des Messgutes zu bestimmen. Es eignet sich speziell zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks.

4.4 Experimentelle Vorschriften zur Dampfdruck-Angleichung und Messung

Die folgenden Tabellen liefern die notwendigen Daten zur Einstellung von Feuchtigkeiten mit Schwefelsäure oder andern Elektrolyten (59,38,188,171,125,18,32). Interessanterweise wird Glycerin nirgends in der Literatur zu diesem Zweck empfohlen.

Tab. 2: Relative Luftfeuchtigkeit verschiedener Salzlösungen bei 20°C im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper

K_2SO_4	97,1 %	$NaHSO_4 + H_2O$	52,8 %
$K_4Fe(CN)_6+3H_2O$	95,0 %	KCNS	47,1 %
$ZnSO_4+7H_2O$	90,0 %	$CaCl_2+6H_2O$	32,0 %
KCl	86,0 %	$ZnCl_2+1,5H_2O$	10,0 %
NaCl	75,1 %		

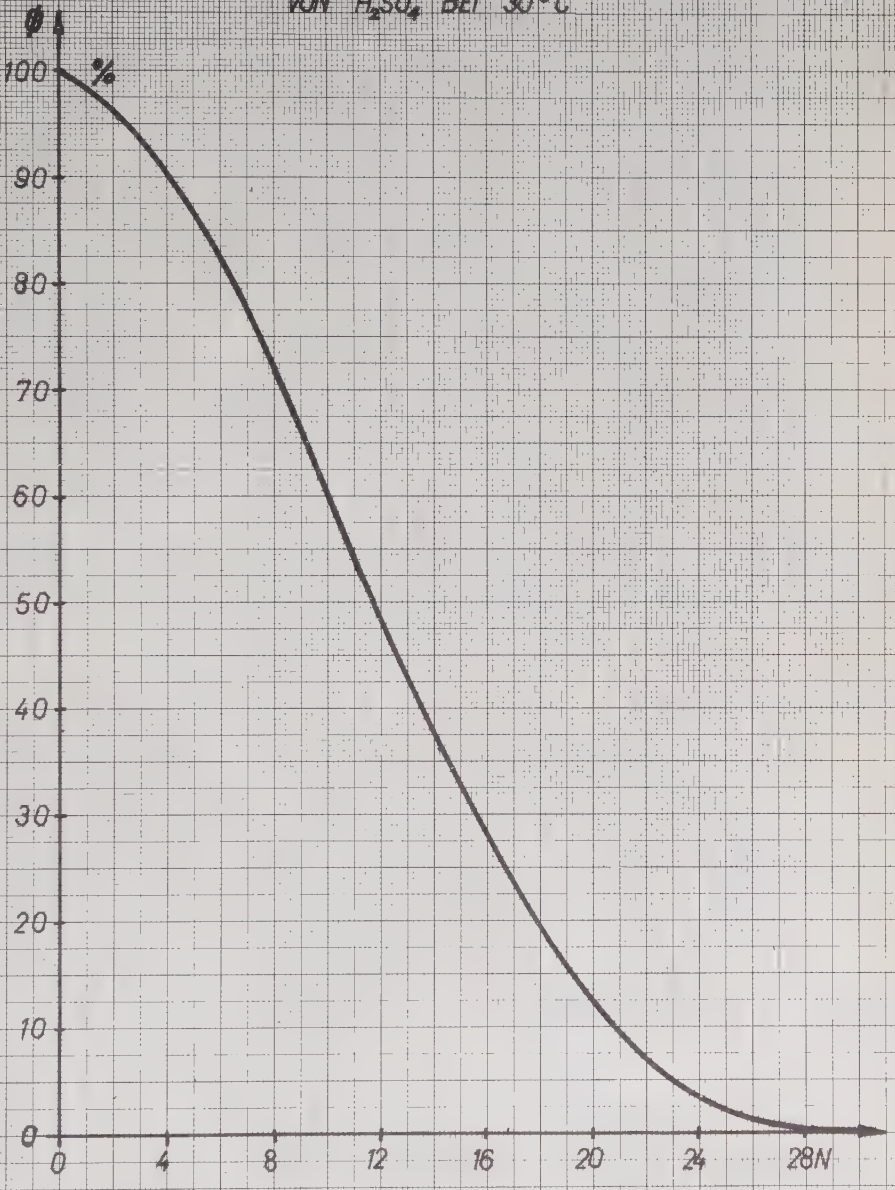
Tab. 3: Relative Wasserdampfdrucke über gesättigten Elektrolytlösungen bei 20°C

KOH	9 %	$NaNO_2$	65 %
K-acetat	22 %	NaCl	76 %
$MgCl_2$	33 %	KCl	86 %
K_2CO_3	44 %	KNO_3	94 %
$Mg(NO_3)_2$	53 %	H_2O	100 %

Tab. 4: Konzentration, Normalität und Dampfdruck des Wassers über Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen

Konz %	Konz g/l	N val/l	Dampfdruck 20°C		Dampfdruck 25°C		Dampfdruck 30°C		Dampfdruck 35°C		Dampfdruck 40°C		Dampfdruck 45°C	
			abs.(mm)	rel.(%)	abs.(mm)	rel.(%)	abs.(mm)	rel.(%)	abs.(mm)	rel.(%)	abs.(mm)	rel.(%)	abs.(mm)	rel.(%)
0		0	17,54	=100,0	23,76	=100,0	31,28	=100,0	42,16	=100,0	55,32	=100,0	71,88	=100,0
0,261	2,609	0,0532												
4,000	41,000	0,836												
7,704	80,892	1,65												
10,00		2,17	16,77	95,6	22,71	95,8	30,42	95,5	40,32	95,7	52,87	95,8	68,72	95,7
11,26	121,04	2,46												
18,09	203,51	4,15												
20,00		4,61	15,44	88,0	20,91	88,2	28,00	88,0	37,16	88,1	48,74	88,3	63,40	88,3
21,38	245,87	5,01												
25,00		6,00	14,45	82,5	19,62	82,8	26,28	82,6	34,93	82,8	45,86	83,0	59,66	83,0
27,72	332,64	6,78												
30,00		7,50	13,16	75,0	17,87	75,4	23,99	75,3	31,89	75,6	41,93	75,9	54,63	76,0
33,82	422,75	8,71												
35,00		9,02	11,58	65,5	15,75	66,5	21,19	66,5	28,22	67,0	37,23	67,5	48,59	67,7
36,78	468,94	9,57												
40,00		10,61	9,84	56,1	13,42	55,9	18,11	56,8	24,17	57,3	31,92	57,8	41,76	58,2
42,51	563,26	11,48												
45,00		12,30	8,00	45,6	10,95	46,2	14,83	46,6	19,87	47,1	26,28	47,6	34,50	48,0
47,92	658,90	13,42												
50,00		14,20	6,17	35,2	8,48	35,8	11,52	36,2	15,52	36,8	20,63	37,4	27,17	37,8
53,01	755,39	15,40												
55,00		16,20	4,44	25,3	6,13	25,9	8,37	26,3	11,30	26,8	15,16	27,4	20,06	27,9
57,84	853,14	17,40												
60,00		18,75	2,83	16,1	3,94	16,6	5,44	17,1	7,38	17,5	9,96	18,0	13,30	18,5
62,45	952,36	19,40												
65,00		21,00	1,61	9,2	2,31	9,75	3,21	10,1	4,43	10,5	6,09	11,1	8,19	11,4
66,91	1053,84	21,50												
69,09	1105,44	22,50												
70,00		22,90	0,60	3,4	0,88	8,72	1,31	4,1	1,86	4,41	2,66	4,82	3,67	5,11
71,25	1157,81	23,60												
73,37	1210,61	24,70												
75,00		25,49	0,28	1,6	0,41	1,73	0,580	1,82	0,82	1,94	1,14	2,06	1,57	2,18
77,63	1319,71	26,70												
79,81	1376,72	28,00												
80,00		28,15	0,084	0,48	0,124	0,524	0,183	0,575	0,265	0,63	0,381	0,69	0,540	0,752
82,09	1436,58	29,30												
84,61	1501,81	30,60												
85,00		30,77	0,026	0,148	0,039	0,165	0,0585	0,1835	0,086	0,204	0,125	0,226	0,181	0,252
87,69	1578,42	32,10												
90,00		33,20	0,005	0,0285	0,0077	0,0133	0,0117	0,0367	0,018	0,043	0,027	0,049	0,040	0,056

TAFEL 3 WASSERDAMPFDRUCK UND NORMALITÄT VON H_2SO_4 BEI 30 °C



Tab. 5: Gleichgewichtseinstellung durch gesättigte Salzlösungen bei 20°C

Wasser rein	100 %	KCNS	47,0 %
$Pb(NO_3)_2$	98,0 %	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	42,0 %
K_2SO_4	97-99,4 %	CrO_3	35,0 %
$CaSO_4$	98,0 %	$CaCl_2$	32,0 %
KH_2PO_4	97,0 %	K-acetat	20,0 %
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	95,0 %	$LiCl \cdot x\ H_2O$	15,0 %
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	90,0 %	$LiCl \cdot 1\ H_2O$	15,0 %
KCl	86,4 %	$ZnCl_2 \cdot x\ H_2O$	10,0 %
$(NH_4)_2SO_4$	81,0 %	$ZnCl_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$	10,0 %
Na-acetat $\cdot 3H_2O$	76,0 %	$H_3PO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$	9,0 %
NaNO+KCl (Gemisch)	70,0 %	NaOH	5,5 %
$Ca(NO_3)2 \cdot 4H_2O$	55,9 %	P_4O_{10}	0

Tab. 6: Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtsfeuchtigkeit über verschiedenen gesättigten Salzlösungen

	25° C	30° C	35° C
K_2SO_4	96,9 %	96,6 %	96,4 %
KNO_3	92,0 %	90,7 %	89,3 %
KCl	84,7 %	84,5 %	83,0 %
NH_4Cl	77,0 %	78,2 %	76,6 %
NaCl	75,8 %	75,6 %	75,5 %
$NaNO_3$	73,2 %	72,8 %	72,1 %
Na_2CrO_4	66,0 %	64,6 %	63,2 %
NaBr	57,0 %	56,3 %	54,6 %
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	43,8 %	43,5 %	43,4 %
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33,2 %	32,8 %	32,5 %
$KC_2H_3O_2$	22,6 %	22,0 %	21,0 %
$LiCl \cdot H_2($	12,0 %	11,8 %	11,7 %
(P_4O_{10})	0,0 %	0,0 %	0,0 %

Tab. 7: Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtsfeuchtigkeit über verschiedene Salzlösungen

Salze bzw. Trocknungsmittel	10°C %	20°C %	30°C %	40°C %	50°C %	60°C %
P_2O_5	0	0	0	0	0	0
NaOH	5,5	5,5	4,0	1,5	--	--
KOH	11	8	8	8	8	8
$ZnCl_2$	10	10	10	10	10	10
CH_3COOK	22	20	17	15	12	10
$CaCl_2+6H_2O$	38	32	29	26	22	20
$K_2CO_3+2H_2O$	47	44	44	43	41	38
$Ca(NO_2)_2$	59	56	51	46	40	38
NH_4NO_3	69	67	60	53	52	52
NaCl	76	75	75	75	75	75
$(NH_4)_2SO_4+10H_2O$	83	81	81	79	78	79
KCl	86	85	85	82	80	79
$NaNO_2$	68	66	63	62	60	59
$NaNO_3$	78	78	73	71	68	68

Das bekannteste Angleichverfahren ist die Schalenmethode (18, 82,3) (Fig. 7). Hier werden scharf getrocknete Substanzproben (ca. 100-1000 mg) in Schälchen aus Aluminium oder Glas in 10-15 Exsiccatoren mit verschiedener Luftfeuchtigkeit verbracht bis zur Gleichgewichts-Einstellung, d.h. Gewichtskonstanz. Nach der Rückwägung wird die relative Gewichtszunahme berechnet und als Funktion der Luftfeuchtigkeit festgehalten. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Seriermessungen durchgeführt werden können; nachteilig ist, dass zur Abklärung des Gleichgewichts-Zustandes die Schälchen jeweils aus den Exsiccatoren entfernt werden müssen zur Wägung, sodass Abweichungen zu erwarten sind. Die Gleichgewichts-Einstellung ist nach ca. 3 Tagen erfolgt bei einem Druck von ca. 40 Torr; bei ca. 740 ist der Zeitbedarf 2-3 Wochen!

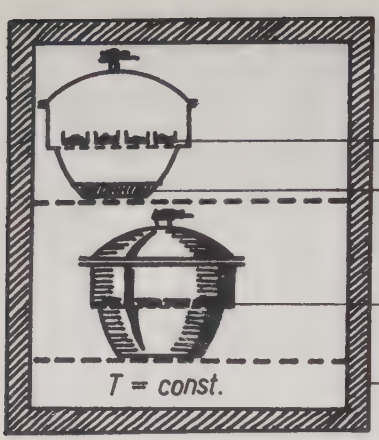


FIG. 7: ANGLEICHUNG DES MESSGUTES MIT DER SCHALEN - METHODE

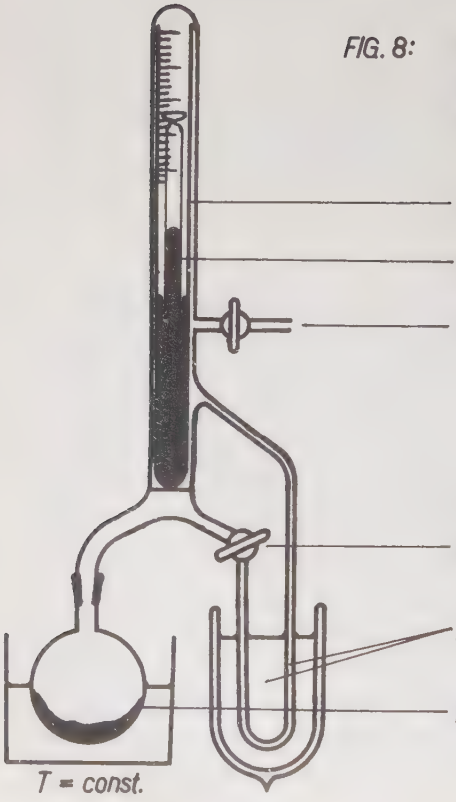


FIG. 8: DIREKTE MESSUNG DES DAMPF - DRUCKS MIT SCHWIMMERMANO - METER

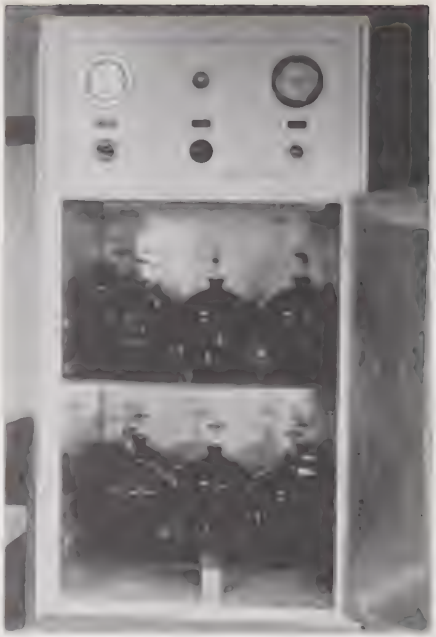


Foto zu Fig. 7

Foto zu Fig. 8

Foto zu Fig. 9

Umgekehrt in seiner Anwendbarkeit ist das Isoteniskop oder McBain-Waage (30,128,143)(Fig. 9). Im Prinzip handelt es sich bei ihr um eine Federwaage, die in einem durchsichtigen und thermostatisierten Rohr aufgehängt ist und eine einzige Substanzprobe trägt. Somit eignet sie sich nicht für Serienmessungen; kinetische Messungen jedoch lassen sich sehr leicht durchführen, da das System gar nicht erst geöffnet werden muss, weil die Federlänge, die mittels Kathetometer bestimmt werden kann, proportional ist zur angehängten Last (Hookesches Gesetz).

Das Isoteniskop eignet sich speziell auch dann, wenn es abzuklären gilt, wie lange ein und dieselbe Substanz zur Gleichgewichtseinstellung bei der Schalenmethode braucht. Teilweises Evakuieren der Exsiccatoren fördert dabei den Austausch (153,170); die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, die weitgehend für den Austausch verantwortlich ist, wird ja mit sinkendem Druck grösser und somit steigt auch die Austausch-Geschwindigkeit. Ausserdem wurde unter 2.8 gezeigt, dass sich der Wasser-Partialdampfdruck beim Evakuieren praktisch nicht ändert.

Die direkte Dampfdruckmessung des Wassers über dem Gut lässt sich in der Lithiumchlorid-Zelle (Fig. 10) oder auch direkt mittels eines empfindlichen Manometers - etwa nach Bauart Legault, (Fig. 8) - messen.

Bei der LiCl-Zelle (118) wird das Messgut durch einen Wassermantel und eine Rohrspirale sorgfältig auf konstanter Temperatur gehalten und steht im Gasaustausch mit wenig Lithiumchlorid-Lösung, welche sich in einem Glasfasergewebe befindet. Dieses Gewebe liegt auf dem zentral liegender Hohlzylinder und ist durch bifilare Edelmetall-Elektroden umwunden. An diese Elektroden ist eine niedere Wechselspannung angelegt; der elektrische Strom durchfliesst die LiCl-Lösung und heizt sie auf. Dabei verdampft eine geringe Menge Wasser und geht in den Gasraum über dem Substrat. Die LiCl-Lösung wird somit stärker konzentriert und besitzt infolgedessen einen grösseren elektrischen Widerstand, wodurch die

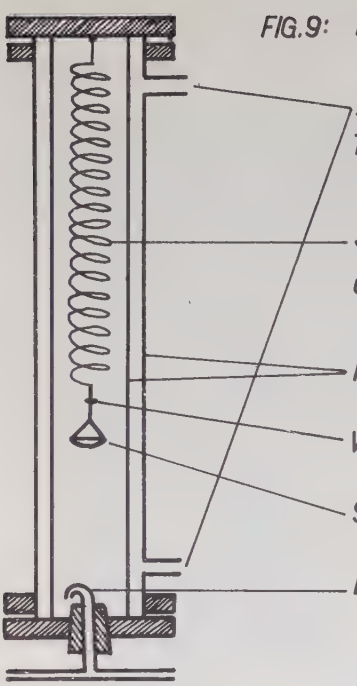


FIG. 9: ISOTENISKOP

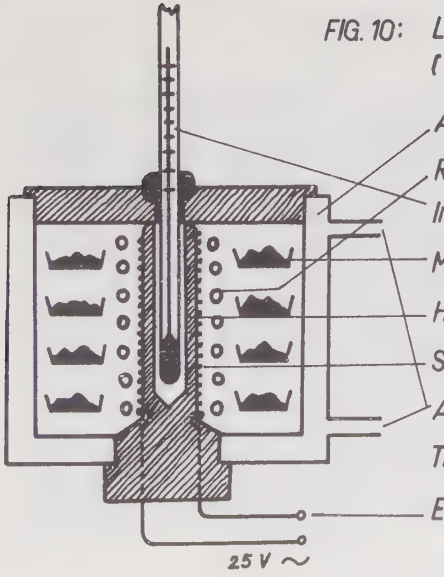


FIG. 10: LITHIUMCHLORID - ZELLE (Bauart Philips)

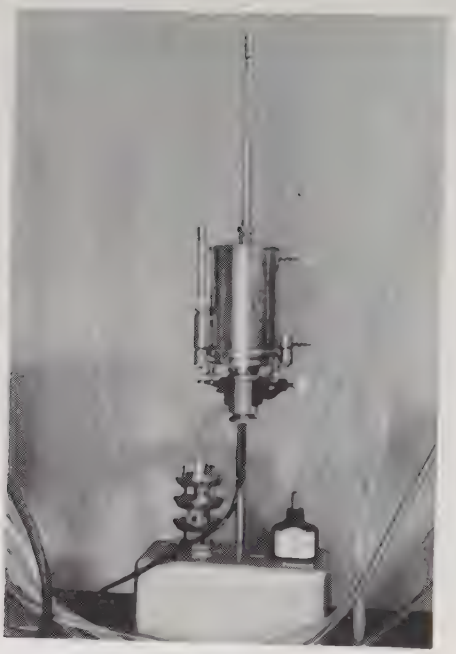


Foto zu Fig. 10

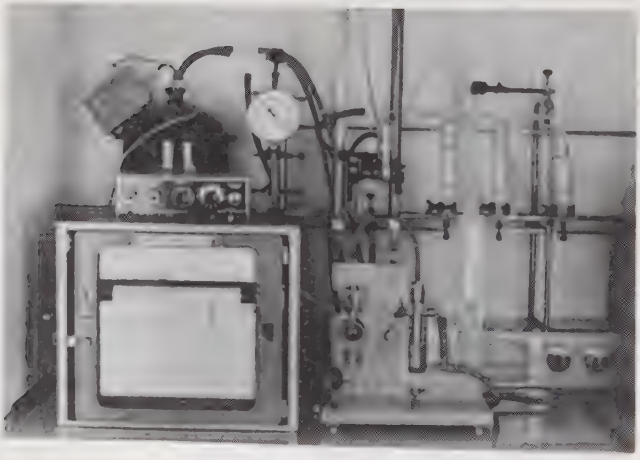


Foto zu Fig. 20

Heizleistung absinkt und somit auch die Temperatur des zentralen Zylinders, welche mit dem Innenthermometer gemessen wird. Dadurch aber sorbiert die Lithiumchlorid-Lösung wieder etwas Wasser aus dem Gasraum: die Innentemperatur steigt von neuem, aber nicht mehr so hoch wie das erste Mal. Die Temperatur-Zeit-Kurve verhält sich ähnlich einer gedämpften wellenförmigen Schwingung; die Temperatur nähert sich einem Endwert, der dann abgelesen wird, wenn die Schwankungen kleiner sind als 0,2°C während einer Zeit von 5 Minuten. Mit der Aussen- und der Innentemperatur lässt sich dann die Luftfeuchtigkeit aus einem Nomogramm entnehmen. Der Substanzbedarf bei dieser Messmethode ist gross (ca. 100 g); die Messdauer beträgt jedoch nur ½ bis 1 Stunde.

Nachteilig wirkt sich bei der LiCl-Zelle die Tatsache aus, dass kleine und sehr grosse Dampfdrucke nicht genau gemessen werden können.

Das Legault-Manometer (97,59)(Fig. 8) stellt ein sehr präzises Gerät dar, das sich speziell zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes eignet. Im Prinzip handelt es sich um ein Schwimmerthermometer mit Quecksilberfüllung, das gegenüber einem gewöhnlichen U-förmigen Hg-Manometer einige Mal empfindlicher ist. Im vorliegenden Fall entsprechen 1 mm Skaladifferenz genau 8,0 Torr (Eichung mit reinem Wasser verschiedener Temperatur). Germann et al. haben sich eingehend mit der Empfindlichkeitssteigerung derartiger Schwimmermanometer befasst (57).

Der Messvorgang verläuft so: ca. 10 g Substanz wird in den Messkolben verbracht, beide Hahnen (Fig. 10) geöffnet und unter Kühlung der Falle (Aceton + Trockeneis) wird die Apparatur evakuiert (ca. 2-3 Minuten). Nach Abschliessen des äussern Hahns wird das Dewar-Gefäss entfernt, sodass das sich in der Falle befindliche Eis schmilzt und verdunstet (Resorption durch die Substanz). Befindet sich dann das System im Gleichgewicht (konstante Lage des Schwimmers), wird auch der innere Hahn geschlossen, sodass der Raum mit der Substanz vom Messraum abgetrennt ist. Aus diesem wird

das Wasser erneut ausgefroren; der Wasserdampfdruck über dem Messgut ist gleich der Differenz der Schwimmerablesungen vor und nach dem Ausfrieren.

4.5 Bestimmung des Wassergehaltes mit Vorschriften

Dem Begriff "Wassergehalt" ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken: je nach der Bestimmungsmethode schwanken die Resultate stark. So haben Pelshenke et al. (137) Vergleiche bei Teigwaren angestellt, bei denen verschiedene Trockenmethoden und die daraus ermittelten Wassergehalte mit den Werten der Karl Fischer-Titration verglichen werden:

a) 90 Min. erhitzen bei 130°C, 740 Torr; dann Rückwage
b) 12 Std. erhitzen bei 105°C; 740 Torr; dann Rückwage
c) 3 Std. erhitzen bei 100°C; 20 Torr; dann Rückwage
d) Karl Fischer-Titration (12,45,122)

Dabei zeigten die Methoden a), b) und c), dass sie das laut Methode d) anwesende Wasser zu rund 95, 93 und 97 % erfassten.

Gegenüber den genannten Methoden zeigt die K.F.-Titration höhere Wasserwerte: die Vermutung liegt nahe, dass ausser Wasser noch andere Substanzen "als Wasser" mittitriert werden. Da diese Titration ausserdem umständlich und teuer ist und viel Zeit braucht (bis 1 Stunde pro Messung), bis das Wasser aus der aufgeschlämmten Substanz im Titriergemisch herausdiffundiert ist, wurde sie nur zu Vergleichszwecken herangezogen. Um den Wassergehalt zu messen, wurde eine Methode vorgezogen, die dem Verfahren c) entspricht:

e) 14 Std. bei 70°C und 20 Torr erhitzen

Es zeigte sich, dass die Methode e) praktisch dieselbe Erfassbarkeit gegenüber Wasser besitzt wie Methode d), nämlich 97,1 %.

Die Destillationsmethode, die zur Wasserbestimmung mittels azeotroper Destillation herangezogen wird, wurde in dieser Arbeit zwar nur zu Orientierungszwecken angewandt (81,126).

Die Resultate der Destillationsmethode zeigen oft grosse Abweichungen von jenen der **Karl Fischer-Titration.**

Aus diesem Grunde wird die Destillationsmethode praktisch nur noch bei Gewürzen angewandt, da diese bei der Trockenschrankmethode wegen der Verdunstung ätherischer Oele zu grosse Gewichtsverluste ("zu viel Wasser") aufzeigen.

4.6 Orientierende Versuche

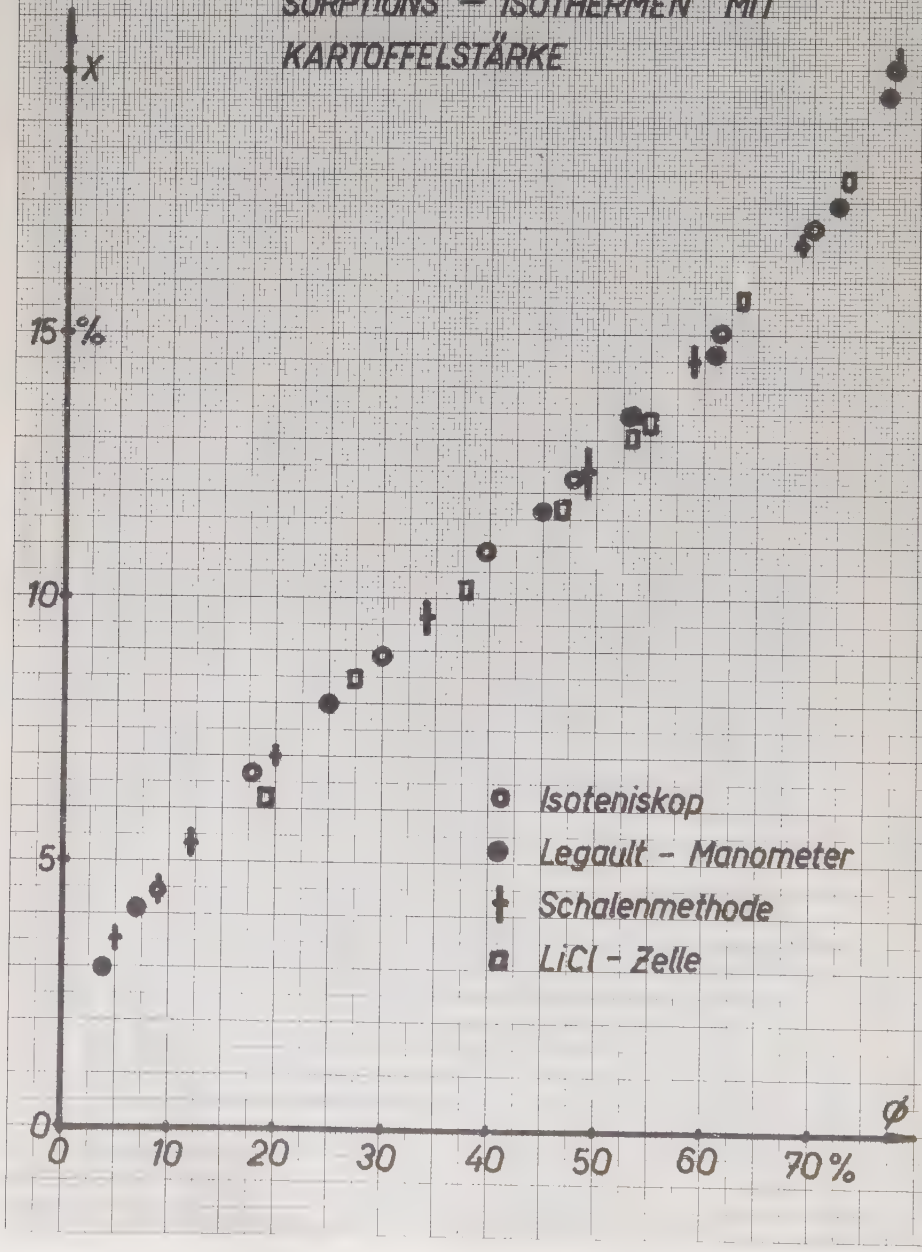
Im folgenden werden Sorptionsisothermen eines Musters Kartoffelstärke miteinander verglichen. Diese Isothermen wurden mittels vier verschiedener Methoden aufgenommen (je 5 mal):

a) Angleichung im Isoteniskop bei ca. 40 Torr
b) Angleichung mit der Schalenmethode bei ca. 40 Torr
c) Angleichung mit der Schalenmethode bei ca. 740 Torr
d) Messung des Dampfdruckes mit dem Legault-Manometer; Wasserbestimmung: 14 Stunden bei 70°C und 20 Torr.
e) Messung des Dampfdruckes mit der Lithiumchloridzelle nach Mossel; Bestimmung des Wassergehaltes wie bei d).

Die Resultate sind dargestellt in Fig. 11. Wie man sieht, fallen die Kurven (die der Uebersichtlichkeit halber nicht ausgezogen sind) praktisch zusammen. Es geht weiter daraus hervor, dass die Lithiumchloridzelle nur etwa im Bereich $0{,}2 < \varphi < 1{,}0$ genau arbeitet; ausserhalb dieses Intervalls ist die Auflösungsgenauigkeit des beigefügten Nomogramms zu gering. Im Übrigen lassen sich die Messmethoden sehr wohl untereinander ersetzen: in jedem Fall entstand ein- und dieselbe Sorptionsisotherme.

Dass diese Isothermen innerhalb der Fehlergrenze identisch sind, ergibt sich aus zwei Umständen: 1. entsteht kein systematischer Fehler bei der Messung oder Einstellung der Luftfeuchtigkeit; allfällige Abweichungen vom wahren Wert sind zufälliger Art. 2. wurden die Wassergehalte, deren Messung

FIG. 11: VERGLEICH ZWISCHEN VERSCHIEDENEN BESTIMMUNGS – METHODEN FÜR SORPTIONS – ISOTHERMEN MIT KARTOFFELSTÄRKE



(wie bei 4.14 gezeigt) je nach Messmethode mit einem grössern oder kleinern systematischen Fehler behaftet sind, alle nach derselben Methode 4.14e gemessen. Somit traten nur noch zufällig bedingte Schwankungen auf. Wäre die Wasserbestimmung etwa mittels Karl Fischer-Titration erfolgt, so wäre der Wassergehalt um ca. 3% höher herausgekommen.

Besonders interessiert hier ferner, dass die Kurve aus den Versuchen b) und c) identisch sind (Tab. 8 + 9): diese beiden Versuche wichen nur darin voneinander ab, dass die eine Serie Messungen bei reduziertem Druck und die andere bei Zimmerdruck ausgeführt wurden. Während das Resultat dasselbe ist, beträgt der Zeitbedarf zur Einstellung des Gleichgewichtes bei 40 Torr ca. 3 Tage, bei 740 Torr jedoch ca. 2-3 Wochen. Dieser Umstand ist für die serienmässige Durchführung von Sorptions-Versuchen von grosser Bedeutung. Im Kapitel 6 wird dann speziell auf die Kinetik der Sorption und Desorption eingegangen.

Tab. 8 : Isothermen nach der Schalenmethode mit Evakuierung

Messreihe (b) bei 30 Torr (x in %)							$\bar{x} = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n^2-n}}$
ø(%)	1	2	3	4	5	6	
0	0	0	0	0	0	0	0
5	3,4	3,5	3,4	3,6	3,5	3,4	3,47 ± 0,18
12	5,2	5,3	5,4	5,3	5,4	5,2	5,30 ± 0,20
20	6,9	6,9	6,9	7,0	7,1	7,1	6,98 ± 0,20
34	9,6	9,7	9,7	9,8	9,8	9,8	9,73 ± 0,18
49	12,3	12,5	12,7	12,6	12,6	12,4	12,52 ± 0,33
59	14,4	14,5	14,5	14,5	14,4	14,4	14,45 ± 0,12
69	16,7	16,6	16,6	16,8	16,7	16,8	16,70 ± 0,20
78	20,0	20,2	20,3	20,1	20,1	20,3	20,17 ± 0,26

Tab. 9: Isothermen nach der Schalenmethode ohne Evakuierung.

Messreihe (c) bei 740 Torr (x in %)							$\bar{x} = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n^2-n}}$
ø(%)	1	2	3	4	5	6	
0	0	0	0	0	0	0	0
5	3,6	3,4	3,5	3,6	3,6	3,6	3,55 ± 0,19
12	5,5	5,3	5,4	5,5	5,4	5,4	5,42 ± 0,17
20	7,1	7,1	7,0	7,1	7,1	7,0	7,07 ± 0,12
34	9,7	9,5	9,6	9,8	9,6	9,5	9,62 ± 0,26
49	12,4	12,2	12,2	12,5	12,3	12,2	12,23 ± 0,37
59	14,5	14,6	14,6	14,7	14,4	14,6	14,56 ± 0,23
69	16,9	16,9	17,0	16,8	17,0	16,8	16,90 ± 0,20
78	19,7	19,9	20,1	19,8	19,7	19,6	19,70 ± 0,47

Das Resultat, dass die Sorptionsisothermen einer Substanz bei konstanter Temperatur und verschiedenen Drucken identisch sind und dass sich die Angleichzeit mit sinkendem Druck verringern lässt, ist in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hofmann (78), Seiler (153), Stitt (170), sowie Kapitel 2,8 dieser Arbeit.

Am Ende dieses Kapitels sei noch auf die Automationsbestrebungen hingewiesen, mit deren Hilfe die Aufnahme von Sorptionsisothermen erleichtert wird; es sind dies Arbeiten von Innes (85), Sandstede (146), Schlosser (152), Guyer (67) und Mahler (115).

5. RESULTATE DER ISOTHERMEN-MESSUNG

5.1 Wahl der Substanzen

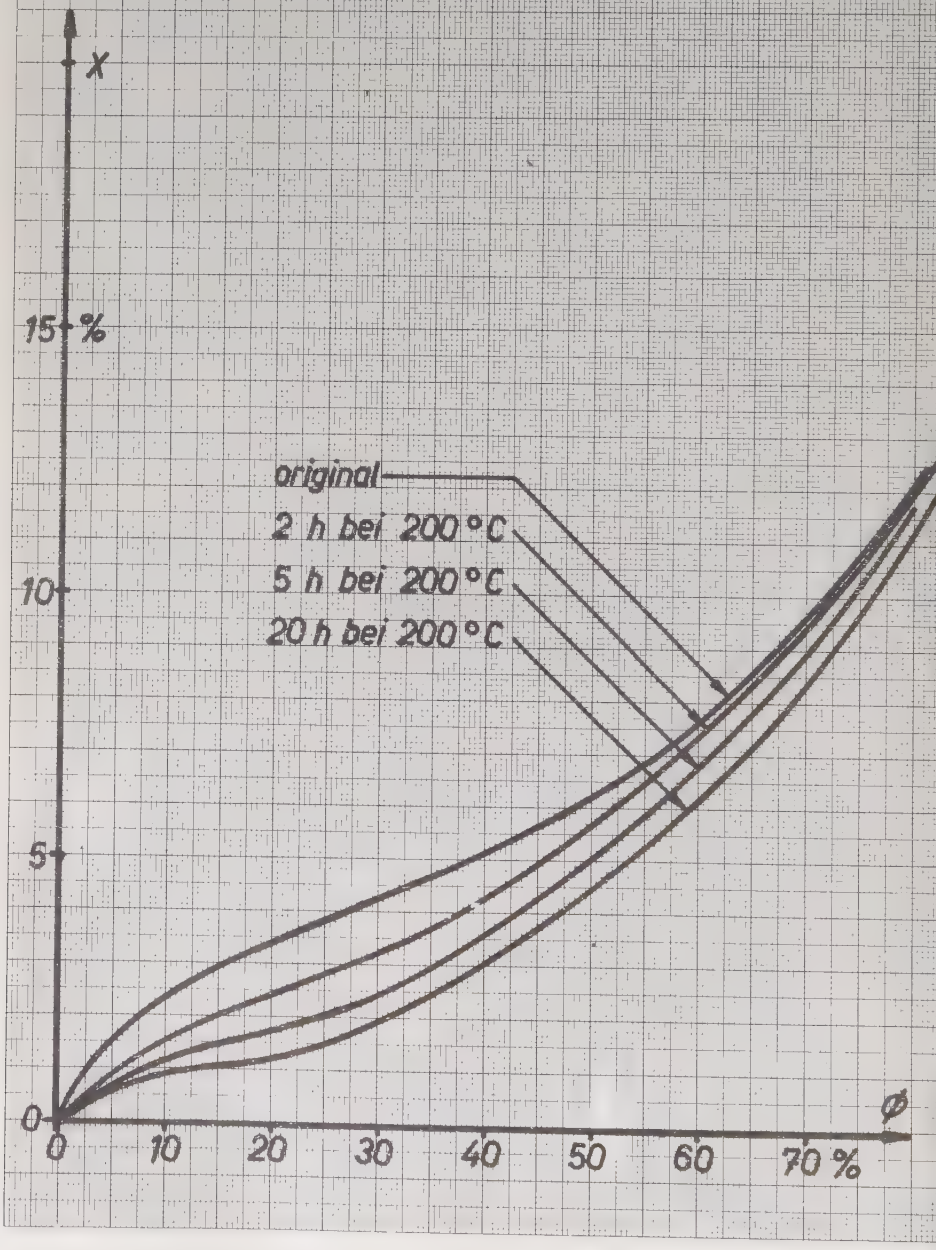
Als Messobjekte wurden fast ausschliesslich getrocknete Nahrungsmittel ausgewählt:

- Hitzedenaturierte Stärke. Da in der Industrie die Tendenz besteht, pulverförmige Güter wie Stärke, Mehle und dgl. mittels Infrarot-Strahlung zu trocknen wegen der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, so ist es andererseits wichtig, die Nachteile desselben zu kennen. Der Hauptnachteil - von dem einzig hier die Rede sein soll - besteht in der Gefahr der lokalen Ueberhitzung. Beiträge zu dieser Frage stammen von Schierbaum und Ulmann (148,149,150,151,175,176,177,178).

  Die eine Messreihe befasst sich nun damit, zu zeigen, in welchem Masse das Sorptionsvermögen von Kartoffelstärke durch die Hitzedenaturierung verändert wird.

- Lyophilisiertes und imprägniertes Gemüse und Fleisch. Es ist bekannt, dass gefriergetrocknete Nahrungsmittel wegen ihrer starken Porosität und ihrem feinen Gefüge in zweierlei Hinsichten anfällig sind: durch Oxydation mit Luftsauerstoff und durch Zerkrümelung. Beiden Erscheinungen wird gesteuert, wenn das Trockengut entweder mit einem geeignet präparierten Fett besprüht oder aber mit demselben imprägniert wird (115). Dadurch wird ausserdem der Wasseraustausch behindert oder gar verhindert. Als Alternative kann eine Lösung von partiell abgebauter Stärke als Schutz angewandt werden. Im folgenden werden die Sorptionseigenschaften von lyophilisiertem (= gefriergetrocknetem) Blumenkohl mit verschieden starker Fettimprägnation und Stärkeimprägnation demonstriert. Ebenfalls wird derselbe Einfluss auf fettgetrocknetes und verschieden stark fettimprägniertes Kalbfleisch festgestellt. Schliesslich werden Sorptionsisothermen von gedörrtem, fettgetrocknetem und gefriergetrocknetem Rindfleisch gezeigt, um den Einfluss der Trocknungsart auf die Sorptionsfähigkeit zu demonstrieren.

FIG. 12: SORPTIONS - ISOTHERMEN 20 °C
HITZEDENATURIERTE KARTOFFELSTÄRKE



5.2 Hitzedenaturierte Kartoffelstärke

In einem Heraeus-Ofen wurde native, d.h. nicht entfettete und nicht von Eiweisstoffen befreite Kartoffelstärke in grossen Petrischalen je 2, 5 und 20 Stunden lang bei 200°C belassen und anschliessend in dichte Vorratsflaschen abgefüllt.

In Fig. 12 sind die zugehörigen Isothermen, die alle nach der Schalenmethode (Doppelbestimmung) aufgenommen wurden, abgebildet. Auffällig ist, dass die originale Stärke, deren Isotherme ebenfalls zu sehen ist, bei einer bestimmten Luftfeuchtigkeit am meisten Wasser aufnehmen kann, während die Isothermen der denaturierten Stärkeproben in der Reihenfolge der Denaturierungsdauer darunter liegen. Die Unterschiede sind am meisten ausgeprägt zwischen 10% und 50% Luftfeuchtigkeit.

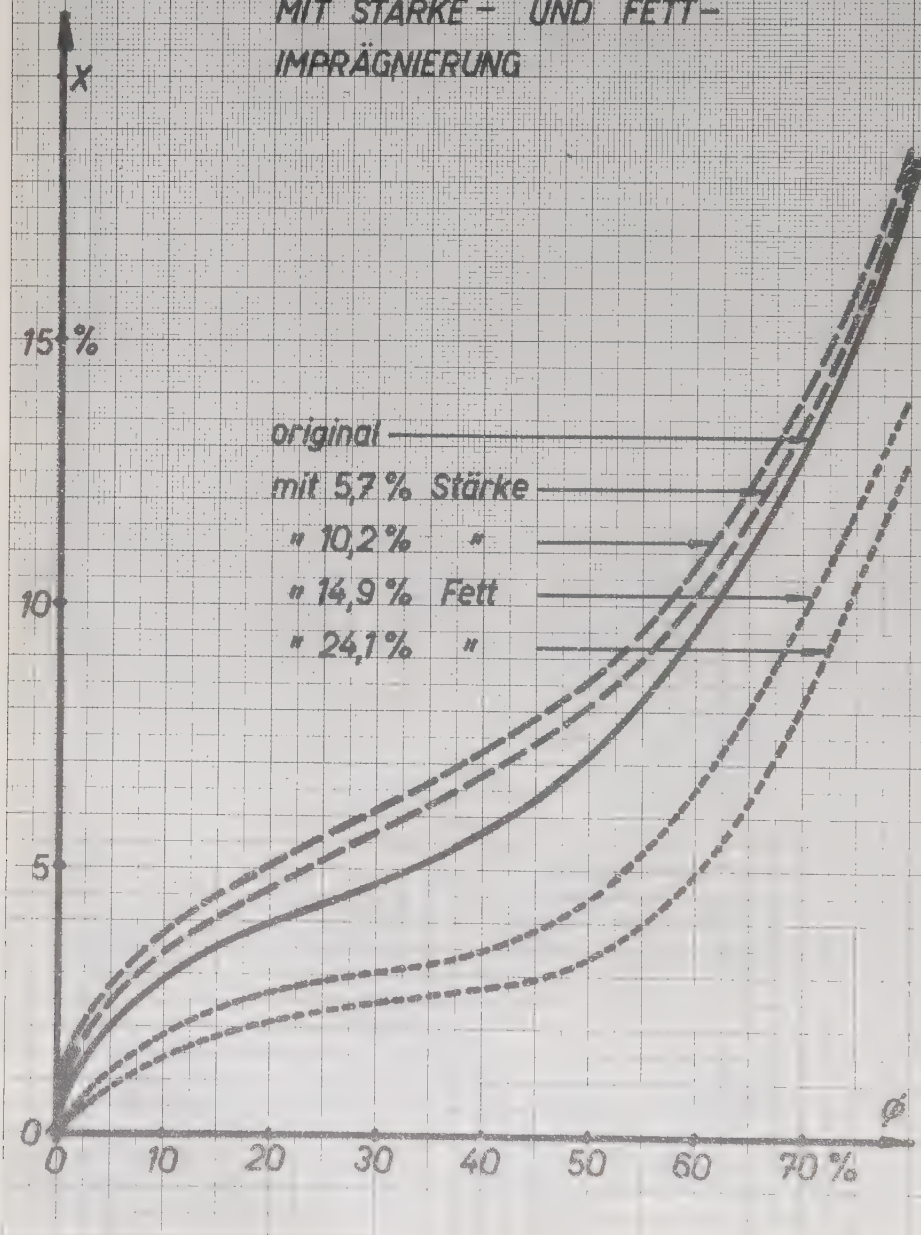
Die Abnahme der Sorptionsfähigkeit ist wahrscheinlich auf zunehmende Vernetzung und auf die Abnahme der Anzahl Hydroxylgruppen des hitzebehandelten Materials zurückzuführen. In Frage kommen Aetherbildungen (unter Wasseraustritt) und Oxydation, die zur Bildung von Carboxylgruppen führt, welche sich ihrerseits mit Hydroxylgruppen der Stärke zu Esterbindungen umsetzen kann. Durch Oxydation können ausserdem Aldehyde entstehen, die mit Hydroxylgruppen geminale Diäther bilden können. Auch dies würde zur Verringerung der Anzahl sorptionsfähiger Hydroxylgruppen führen.

5.3 Blumenkohl mit Fettimprägnation

Zur Präparation wurde gefriergetrockneter Blumenkohl gemahlen und in einer Lösung von Bisquitin (partiell hydriertes Erdnussöl) in frisch destilliertem Aether getaucht und 14 Stunden lang bei ca. 70°C und 40 Torr getrocknet. Dabei verdampfte der Aether (neben allfälligem Wasser) quantitativ (Geruchsprüfung!). Die Bestimmung des Fettgehaltes erfolgte im Soxhlet-Apparat.

Fig. 13 zeigt die Isothermen: wie zu erwarten war, liegen

FIG. 13: SORPTIONS – ISOTHERMEN 20 °C VON GEFRIERGETROCKNETEM BLUMENKOHL MIT STÄRKE – UND FETT – IMPRÄGNIERUNG



die Isothermen der fettimprägnierten Blumenkohl-Proben wegen ihrer gewissermassen künstlich erworbenen Hydrophobie tiefer als die originale Probe: mit einem Fettgehalt von 24,1% besitzt lyophilisierter Blumenkohl im Bereich von 0 bis ca. 60% Luftfeuchtigkeit nur etwa das halbe Sorptions-Vermögen verglichen mit der originalen Probe.

Die Schutzwirkung des Fettes im getrockneten Blumenkohl äussert sich also in einer verkleinerten Wassersorption und zeigt rein qualitativ, wie etwa Luftsauerstoff (der schon bei kürzern Lagerzeiten als ubiquitäres Oxydations-Agens wirkt), von dem zu schützenden Material ferngehalten werden kann. Diese Schutzwirkung kann noch besonders erhöht werden, wenn das Fett geeignete Antioxydantien in erlaubter Menge enthält (103).

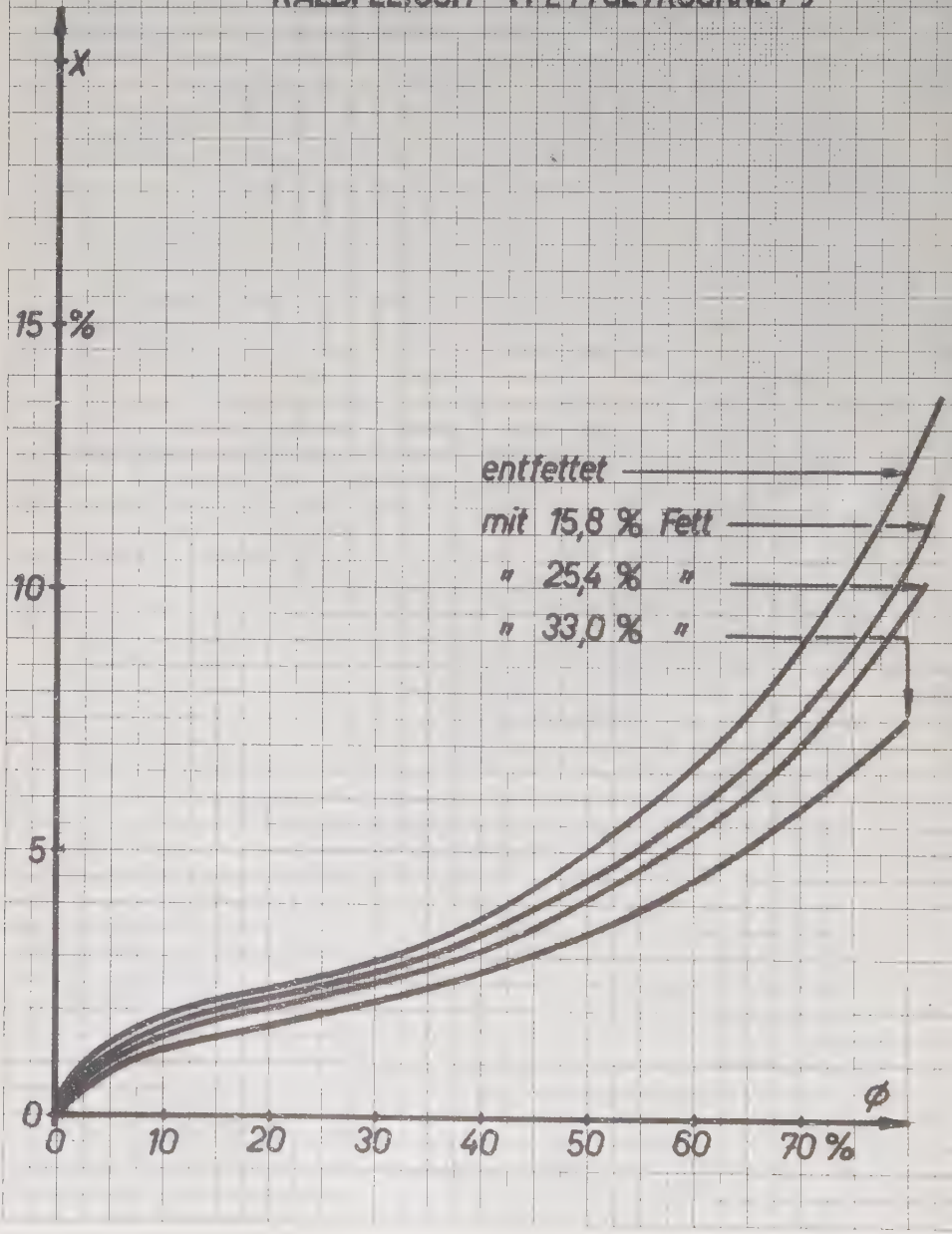
In Abschnitt 5.8 werden die hier unter 5.3 und die folgenden unter 5.4 beschriebenen Isothermen nach BET untersucht und die Sorptions-Wärmen aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke berechnet.

5.4 Blumenkohl mit löslicher Stärke

Gefriergetrockneter und gemahlener Blumenkohl wird in eine 20-prozentige Lösung von "löslicher" (abgebauter) Stärke in Wasser getaucht, sofort vom Stärkesol durch Auspressen durch ein sauberes Tüchlein abgetrennt und 14 Stunden bei 70°C und 40 Torr getrocknet. Der Stärkegehalt des getrockneten Blumenkohls wurde durch die Gewichts-Zunahme der Materialprobe nach dem Trocknen ermittelt.

Die Isothermen dieser Serie sind ebenfalls in Fig. 13 enthalten. Ueberraschenderweise zeigt sich jedoch hier eine stärkere Wassersorption als beim Vergleich mit nicht behandeltem Blumenkohl. Dieser zusätzliche Sorptions-Effekt ist noch grösser, wenn man bedenkt, dass durch die Vorbehandlung (d.h., durch das Tauchen in der Stärkelösung und das anschliessende Trocknen) die hohe Porosität des Substrates wenigstens teilweise verloren gegangen ist.

FIG. 14: SORPTIONS – ISOTHERMEN 20°C VON FETT – IMPRÄGNIERTEM KALBFLEISCH (FETTGETROCKNET)



Tatsächlich ist aber ein Stärkeüberzug ein Oxydations-Schutz. Dies zeigt sich deutlich bei getrockneten Karotten, deren Carotin länger vor Oxydation verschont bleibt, falls sie mit Stärkelösung besprüht wurden. Es erhebt sich hier aber die Frage, ob die Schutzwirkung von der Stärke her oder vom zusätzlich sorbierten Wasser her erfolgt. Es ist zu ihrer Beantwortung verlockend, anhand eines weitern bekannten Beispiels die Antwort zugunsten der Einwirkung von Wasser allein zu geben: Kartoffelpulver ist beständiger gegenüber Luftsauerstoff, wenn sein Wassergehalt höher ist als ca. 7% (Kartoffelpulver enthält ca. ein Promille natives Fett, das rasch ranzig werden kann). Da aber Kartoffelpulver nicht etwa mit einem geeignetem Imprägnierungsmittel behandelt wird, sondern lediglich auf den optimalen Wassergehalt gebracht werden muss, damit die Oxydation zurückgedrängt wird (bei 10% Wasser ist die Oxydation noch schwächer, nichtenzymatische Bräunungen (Maillard-Reaktionen) aber umso stärker), scheint die Antwort zugunsten des Wassers allein zu beeinflussen. Wahrscheinlich jedoch ändern sich die Verhältnisse von Fall zu Fall. Sicher gehen Sauerstoff- und Wassersorption nicht parallel zueinander, wie dieser vorliegende Versuch zeigt.

5.5 Kalbfleisch mit Fettimprägnation

Fettgetrocknetes und gemahlenes Kalbfleisch wurde durch Extraktion im Soxhlet-Apparat total entfettet; verschiedene Chargen davon mit einer Bisquitin-Aether-Lösung wieder befettet und in der üblichen Weise getrocknet. Der Fettgehalt wurde wie bei 5.3 bestimmt.

Die Isothermen der so behandelten Fleischproben werden in Fig. 14 gezeigt; im Prinzip zeigt sich hier dasselbe wie beim Blumenkohl. In einer Weise unterscheiden sich diese Kalbfleischproben von jenem: der Effekt der Fettimprägnation auf die Sorptionsfähigkeit ist nicht so ausgeprägt beim Kalbfleisch wie beim Blumenkohl; wahrscheinlich ist dies eine Folge der geringeren Porosität des Kalbfleisches. Auch hier liegen Isothermen von Proben mit höherem Fettgehalt tiefer als solche von Proben niedrigeren Fettgehalts.

5.6 Verschiedenartig getrocknetes Rindfleisch

Gekochtes, in Würfel geschnittenes Rindfleisch wurde lyophilisiert und anschliessend im Soxhlet entfettet; hernach 14 Stunden bei 40 Torr und 30°C nachgetrocknet und pulverisiert. Die als "fettgetrocknet" bezeichnete Probe wurde ähnlich behandelt: die Fett-Trocknung ist eine Modifikation der Gefriertrocknung, indem der Trocknungsprozess in Speisefett ausgeführt wird. Dadurch wird die Wärmeübertragung erleichtert und das Trockengut ist nach dem Abzentrifugieren mit einer genügend starken Schutzschicht versehen. - Das mit "gedörrt" bezeichnete Material wurde erhalten, indem man frisch gekochtes Fleisch in der üblichen Weise getrocknet hatte.

Die Isothermen (Fig. 15) zeigen, dass das gefriergetrocknete und entfettete Material nicht wesentlich abweicht vom fettgetrockneten und entfetteten. Das gedörrte Fleisch hingegen hat eine merklich niedriger verlaufende Isotherme. Darin äussert sich die geringere Porosität bzw. jene bekannte oberflächliche Verhornung, die für gedörrte Lebensmittel charakteristisch ist und die in mikroskopischen Schnitten deutlich zum Vorschein kommt.

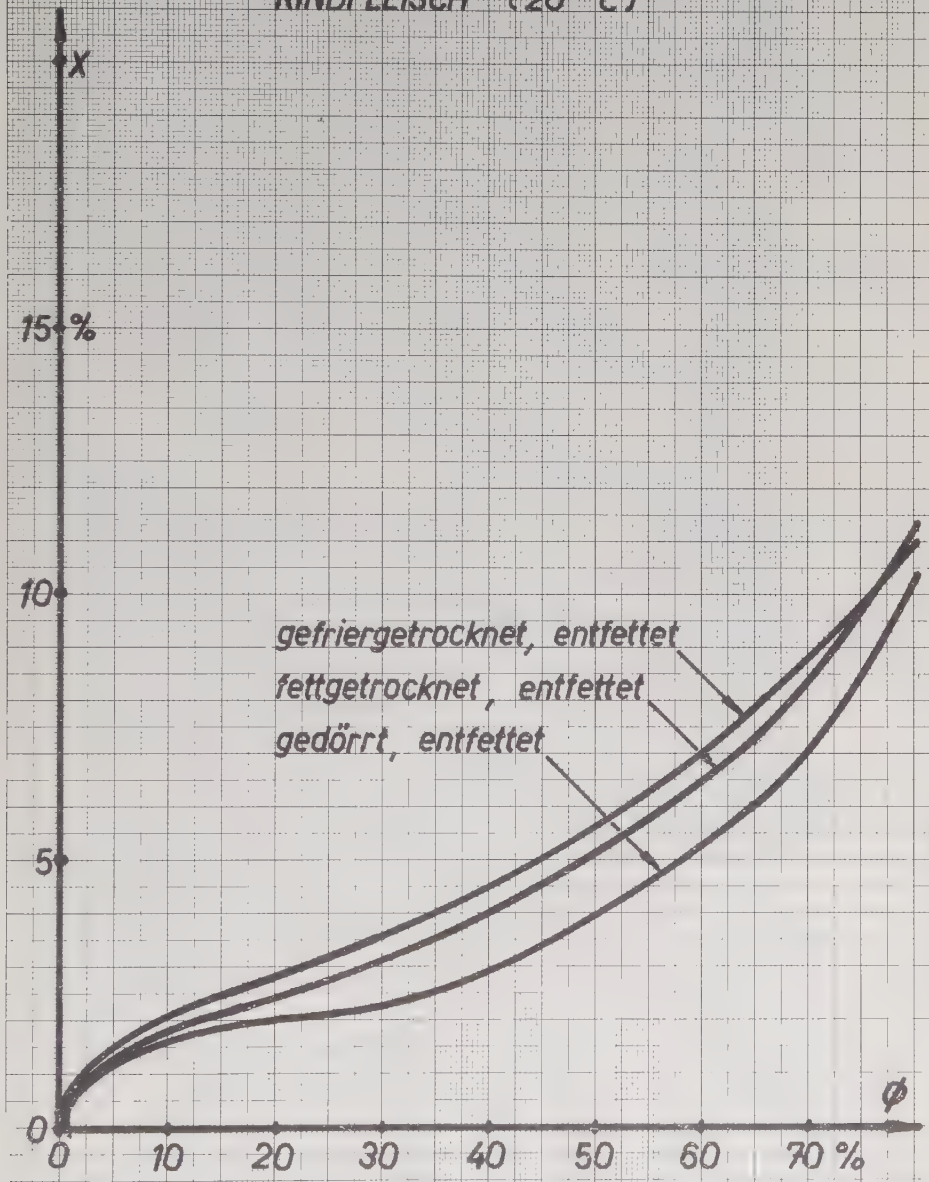
Diese Sonderstellung des Darrens zeigt sich aber nicht nur in der niedrigeren Sorptionsisotherme, sondern auch - wie im Kapitel 6 ausgeführt wird - in der verlangsamten Kinetik des Wasseraustausches.

5.7 Hinweis auf Fehlerquellen

Erhebliche Schwierigkeit zu Beginn der Versuche führte zu wiederholten Misserfolgen: die Messpunkte einer Isotherme lagen entweder unter der Ø-Achse oder sie waren derart zufällig über das Blatt zerstreut, dass man überhaupt nicht von einem Kurvenzug sprechen konnte. Die Fehler, die dabei begangen wurden, sind in der Folge aufgezählt:

a. Die Substanz war zu wenig trocken zu Versuchsbeginn. Dies äussert sich, indem jene Substanzproben, die bei geringen relativen Wasserdampfdrucken (= Feuchtigkeiten) aufbe-

FIG. 15 : SORPTIONS–ISOTHERMEN VON VERSCHIEDENARTIG GETROCKNETEM RINDFLEISCH (20 °C)



wahrt werden, entsprechende Gewichtsverluste erleiden, sodass dann die Isotherme scheinbar unter der Ø-Achse beginnt. Bei der Anwendung der Trockenmethode 4.5e, nach der die Substanz vor der Einwage zur Messung einer Isotherme 14 Stunden bei 70°C und einem Druck von ca. 40 Torr getrocknet wird, ist dieser ungünstige Effekt verschwindend klein oder überhaupt nicht vorhanden.

b. Die Substanz war noch gar nicht ins Gleichgewicht gekommen zwischen der Einwage und der Rückwage. Die Folge davon ist, dass die Punkte der vermeintlichen Isotherme gegenüber der tatsächlichen alle zu tief liegen. Wie bereits schon früher gesagt, beträgt die Zeitspanne, die zur Gleichgewichts-Einstellung nötig ist, für einen Gesamtdruck im Innern des Klimagefässes von 740 Torr ungefähr 2-3 Wochen; bei 40 Torr aber nur 2-3 Tage!

c. Die Substanz wurde von Mikroorganismen befallen. Dieser Fall ist eher selten und tritt nur dann auf, wenn bei Zimmerdruck (und entsprechend langen Ausgleichzeiten!) bei relativen Feuchtigkeiten zwischen 70 und 100% gearbeitet wird. Der Fehler äussert sich merklich vom 3. oder 4. Tag nach der Einwage als empfindlicher Substanzverlust, der bedingt ist durch den Stoffwechsel (Gasaustausch) der Bakterien und Schimmelpilze. Dieser Nachteil kann vermieden werden, indem man die Substanzproben bei reduzierten Drucken den gewünschten Feuchtigkeiten aussetzt.

d. Die Mess-Schälchen wurden zwischen Einwage und Auswage mit Exsiccator-Fett beschmutzt. Dieser sehr triviale Fehler, der durch Unachtsamkeit bei der Zwischenwägung oder bei der Rückwage auftritt, führt zu einer Gewichtszunahme.

Werden diese vier Fehler durch besonders ungünstige Umstände kombiniert, ergibt sich ein Punktfeld ohne ersichtlichen Zusammenhang anstelle einer Isotherme. In einem derartigen Fall beginnt man die Messung am besten von neuem.

5.8 Diskussion der Resultate von 5.3 und 5.4 nach BET und Clausius-Clapeyron

Es interessiert an dieser Stelle die Frage, in welcher Weise jene Menge Wasser (x_1), die benötigt wird zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf dem Substrat, vergrössert oder verkleinert wird durch die Imprägnierung mit löslicher Stärke oder mit Speisefett. Zur Beantwortung liefert das BET-Konzept (Kap. 3) das Werkzeug, mit dem ausserdem noch die Sorptionswärme, die bei der monomolekularen Bedeckung des Substrates frei wird, berechnet werden kann.

Setzt man für die Dichte des sorbierten Wassers den Wert von 1 g/ml und berücksichtigt man, dass $\phi = p/p_o$ ist, so lässt sich Formel (29) in folgende Form bringen:

$$\frac{\phi}{x\,(1-\phi)} = \frac{1}{x_1\,c} + \frac{c-1}{x_1\,c}\,\phi \qquad (32)$$

$$y \quad = \quad b \quad + \quad a\phi$$

Wird der Term $\phi/x(1-\phi)$ gegen ϕ in einer graphischen Darstellung aufgetragen, so entsteht eine Gerade mit dem y-Axenabschnitt b und der Steigung a. Derartige "BET-Geraden" sind dargestellt in Fig. 16; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich auf Tab. 10. Die Werte für ϕ und x wurden dabei der Isotherme für originalen Blumenkohl aus Fig. 13 durch graphische Interpolation entnommen.

Die Grössen x, a, b und ϕ sind ihrer Natur nach unbenannte Zahlen. Bei Kenntnis von a und b (durch Ablesung aus Fig. 16) lassen sich die Werte von c und x_1 berechnen:

$$c = \frac{a}{b} + 1 \qquad (33)$$

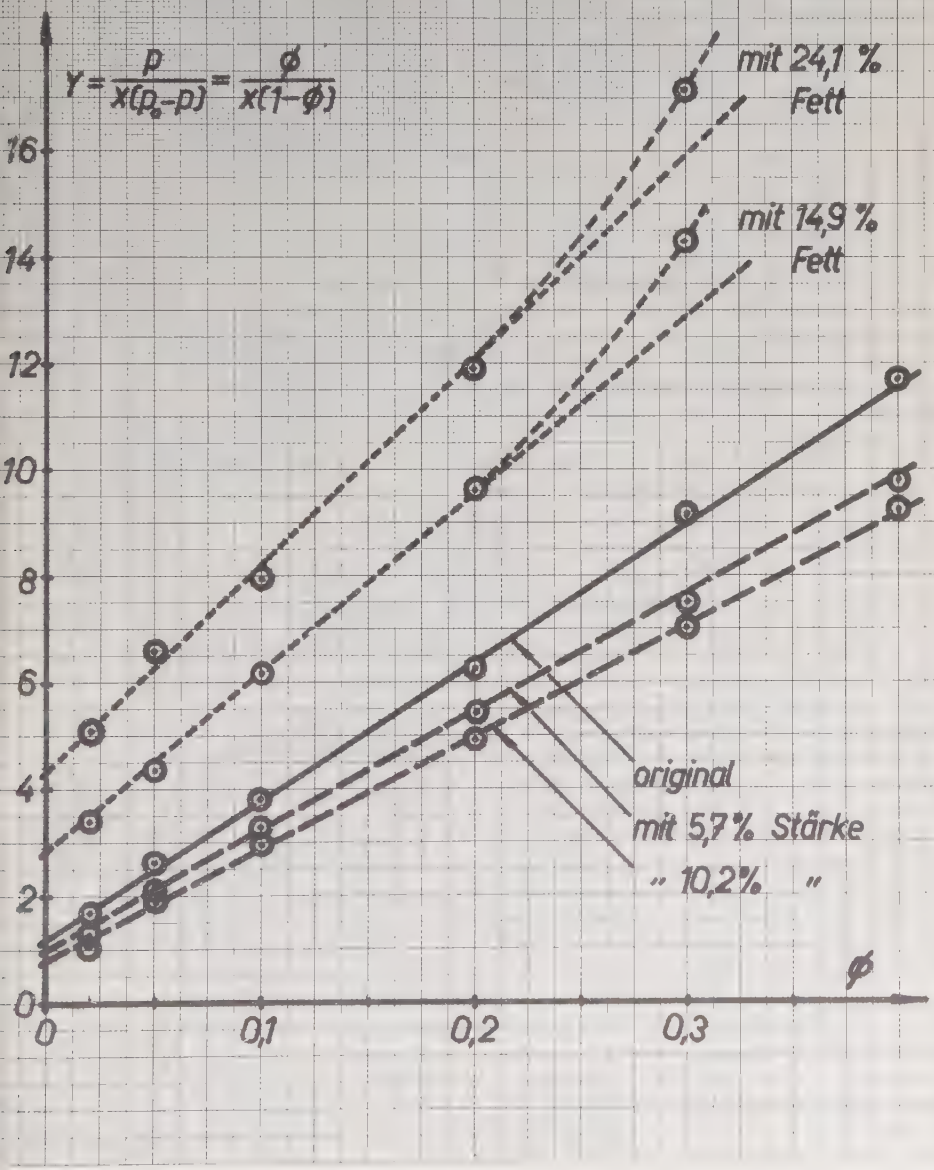
$$x_1 = \frac{1}{bc} = \frac{1}{a+b} \qquad (34)$$

Der Parameter c ist dabei derselbe wie in Formel (30); seine Grösse bestimmt ja die Bindungswärme (= Differenz der Sorptionswärme und der Verdampfungswärme des reinen Wassers bei derselben Temperatur):

Tab. 10: Berechnung der BET-Geraden aus Fig. 13

ϕ	x	$\frac{\phi}{x(1-\phi)}$	Resultate (20°C)
0,02	0,012	1,70	BLUMENKOHL original
0,05	0,020	2,63	a = 25,8; b = 1,2; c = 22,5
0,10	0,029	3,83	x_1= 0,037 ≙ 3,7% Wasser
0,20	0,040	6,25	Verdampfungswärme 10510 cal/mol
0,30	0,047	9,13	Bindungswärme + 1810 cal/mol
0,40	0,057	11,7	Sorptionswärme 12320 cal/mol
0,02	0,016	1,30	BLUMENKOHL + 5,7% Stärke
0,05	0,025	2,11	a = 21,8; b = 1,0; c = 22,8
0,10	0,034	3,27	x_1= 0,044 ≙ 4,4% Wasser
0,20	0,046	5,44	Verdampfungswärme 10510 cal/mol
0,30	0,057	7,53	Bindungswärme + 1820 cal/mol
0,40	0,068	9,80	Sorptionswärme 12330 cal/mol
0,02	0,019	1,08	BLUMENKOHL + 10,2% Stärke
0,05	0,028	1,98	a = 21,0; b = 0,8; c = 27,3
0,10	0,038	2,92	x_1= 0,046 ≙ 4,6% Wasser
0,20	0,051	4,91	Verdampfungswärme 10510 cal/mol
0,30	0,061	7,03	Bindungswärme + 1920 cal/mol
0,40	0,072	9,27	Sorptionswärme 12430 cal/mol
0,02	0,006	3,40	BLUMENKOHL + 14,9% Fett
0,05	0,012	4,39	a = 33,3; b = 2,9; c = 12,5
0,10	0,018	6,17	x_1= 0,028 ≙ 2,8% Wasser
0,20	0,026	9,62	Verdampfungswärme 10510 cal/mol
0,30	0,030	14,29	Bindungswärme + 1470 cal/mol
0,40	0,035	19,05	Sorptionswärme 11980 cal/mol
0,02	0,004	5,10	BLUMENKOHL + 24,1% Fett
0,05	0,008	6,58	a = 38,0; b = 4,4; c = 9,64
0,10	0,014	7,95	x_1= 0,024 ≙ 2,4% Wasser
0,20	0,021	11,90	Verdampfungswärme 10510 cal/mol
0,30	0,025	17,15	Bindungswärme + 1320 cal/mol
0,40	0,028	23,80	Sorptionswärme 11830 cal/mol

FIG. 16 : BET — GERADE DER BLUMENKOHL — ISOTHERMEN VON FIGUR 13



$$E_1 - E_L = RT \ln c = 2{,}303\ RT \log c \qquad (35)$$

In der letzten Spalte von Tab. 10 sind die Resultate dieser Berechnungen dargelegt. Es zeigt sich, dass eine monomolekulare Wasserschicht bei der originalen Probe bei einem Wassergehalt von 3,7% vollständig ist; bei den stärkeimprägnierten Proben liegt dieser Wert etwas höher (4,4 und 4,6%). Auch die Sorptionswärme der Monoschicht aller drei Proben ist praktisch dieselbe (12,32 ... 12,43 kcal/mol) und stimmt sehr gut überein mit den Werten, welche die Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes geliefert hat.

Im Gegensatz zu diesen ersten drei Blumenkohlmustern benahmen sich jene mit Fettimprägnation: während die ersten im Intervall $o < \phi < 0{,}4$ in Fig. 16 Gerade lieferten (und somit dem BET-Konzept gehorchen), zeigten die entsprechenden Kurvenzüge der fettimprägnierten Blumenkohlproben schon bei $\phi = 0{,}3$ signifikante Abweichungen nach oben von der BET-Geraden. Wie zu erwarten war, zeigten diese Substanzen auch einen geringern Wasserbedarf zur Ausbildung einer Monoschicht (2,8 und 2,4 %). Die Sorptionswärmen sind ebenfalls niedriger (11,98 und 11,83 kcal/mol) als jene der originalen Probe.

Die Untersuchung der Dampfdruck-Temperatur-Beziehungen an lyophilisiertem Blumenkohl erfolgte durch Messungen der Isothermen bei 20, 30 und 40°C. Die geglätteten Kurven (die hier nicht wiedergegeben sind) wurden graphisch interpoliert; die aus dieser Interpolation erhaltenen Werte finden sich in der 1. und 2. Spalte der Tab. 11. Schliesslich wurden die absoluten Dampfdrucke (in Torr) und deren Logarithmus berechnet. In Fig. 17 sind nun die natürlichen Logarithmen der Dampfdrucke als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen; als Parameter dient hier der Wassergehalt.

In Uebereinstimmung mit den Darlegungen im zweiten Kapitel ergibt sich für die Sorptionswärme A aus den Dampfdrucken bei 20 und 40°C:

$$q = \log \frac{p_{40}}{p_{20}} = \frac{A}{2{,}303\ R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{313} \right) \qquad (36)$$

Tab. 11: Zahlenwerte der Clausius-Clapeyron-Geraden

x	ø	p (Torr)	log p	ln p	
2 %	0,05	0,9	-0,055	-0,13	t = 20°C
3 %	0,11	1,9	0,286	0,66	T = 293°K
4 %	0,20	3,5	0,546	1,26	$1/T = 3{,}413 \cdot 10^{-3}$
5 %	0,33	5,8	0,763	1,76	p_o = 17,54 Torr
6 %	0,42	7,4	0,867	2,0[illegible]	
7 %	0,49	8,6	0,935	2,15	
10 %	0,62	10,9	1,037	2,39	
15 %	0,75	13,2	1,134	2,61	
2 %	0,06	1,9	0,279	0,64	t = 30°C
3 %	0,12	3,8	0,580	1,34	T = 303°K
4 %	0,23	7,3	0,863	1,99	$1/T = 3{,}300 \cdot 10^{-3}$
5 %	0,37	11,8	1,073	2,47	p_o = 31,82 Torr
6 %	0,46	14,0	1,147	2,66	
7 %	0,54	17,2	1,236	2,85	
10 %	0,66	21,3	1,329	3,06	
15 %	0,76	24,2	1,384	3,19	
2 %	0,07	3,6	0,557	1,33	t = 40°C
3 %	0,13	7,4	0,880	2,03	T = 313°K
4 %	0,25	13,7	1,137	2,62	$1/T = 3{,}195 \cdot 10^{-3}$
5 %	0,41	22,4	1,351	3,11	p_o = 55,32 Torr
6 %	0,50	27,6	1,441	3,32	
7 %	0,58	32,1	1,507	3,48	
10 %	0,59	38,1	1,581	3,64	
15 %	0,77	42,8	1,632	3,76	

FIG.17: CLAUSIUS - CLAPEYRON - GERADE VON LYOPHILISIERTEM BLUMENKOHL

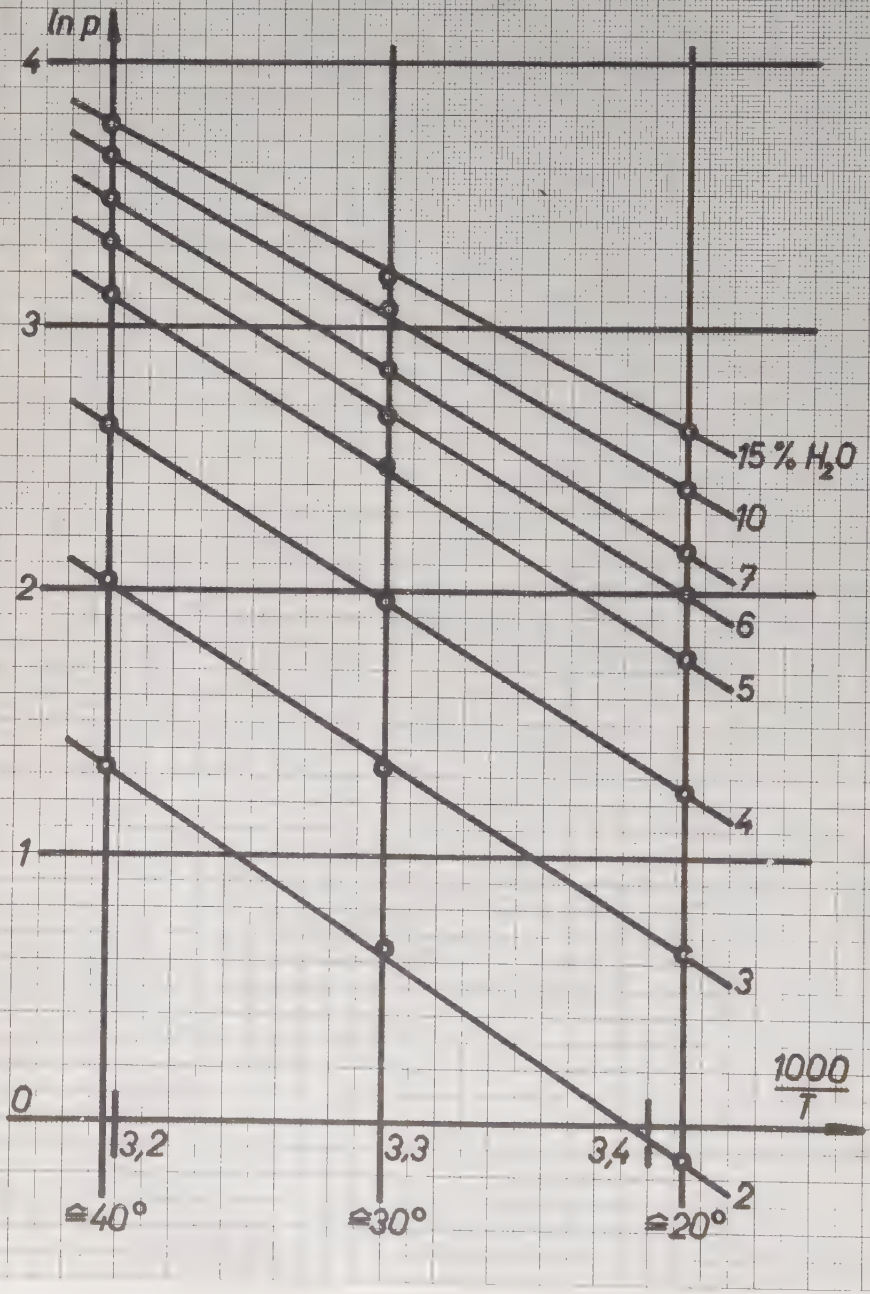
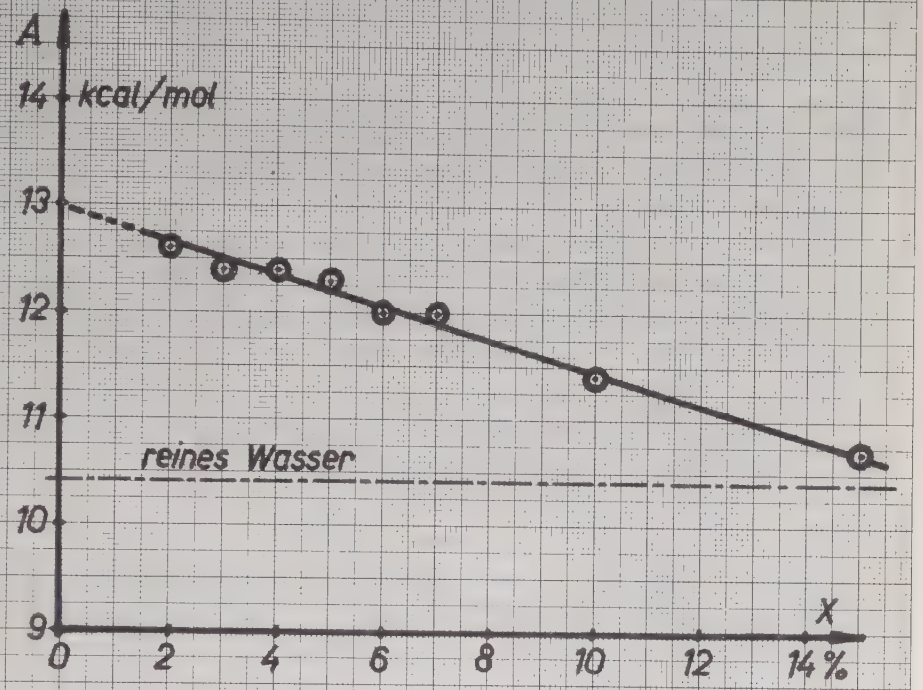


FIG. 18: SORPTIONSWÄRME UND GUTSFEUCHTIGKEIT VON LYOPHILISIERTEM BLUMENKOHL



Messwerte:

x = 2 %	H_2O	≙ 12,6	kcal/mol	
3 %	"	≙ 12,4	"	"
4 %	"	≙ 12,4	"	"
5 %	"	≙ 12,3	"	"
6 %	"	≙ 12,0	"	"
7 %	"	≙ 12,0	"	"
10 %	"	≙ 11,4	"	"
15 %	"	≙ 10,7	"	"

Wird die Sorptionswärme in cal/mol angegeben, so hat die Gaskonstante R den Wert von 1,986 cal/grad·mol; da ausserdem der Klammerausdruck in (36) den Wert von $218 \cdot 10^{-6}$ besitzt, reduziert sich (36) zu:

$$q = 47{,}7 \cdot 10^{-6} \; A \qquad (37)$$

In Fig. 18 sind die durch Formel (37) berechneten Sorptionswärmen als Funktion der Gutsfeuchtigkeit eingezeichnet: die Punkte liegen praktisch auf einer Geraden. Dabei wird für x = o A = 13 kcal/mol und für x = 16 % die Sorptionswärme ungefähr gleich der Kondensationswärme des reinen Wassers.

Wie bereits schon erwähnt, fügt sich die aus der BET-Untersuchung berechnete monomolekulare Sorptionsenergie gut in Fig. 18 ein.

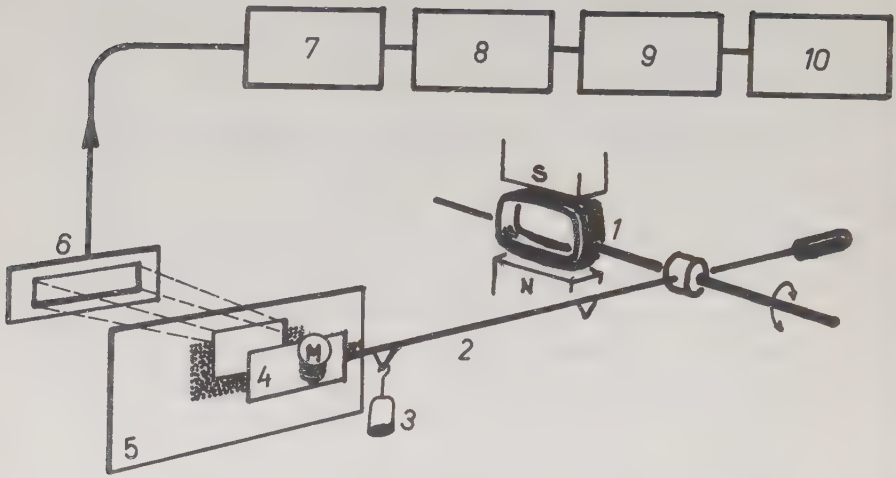
6. GESCHWINDIGKEIT DER WASSERAUFNAHME

6.1 Vorgehen und Apparaturen

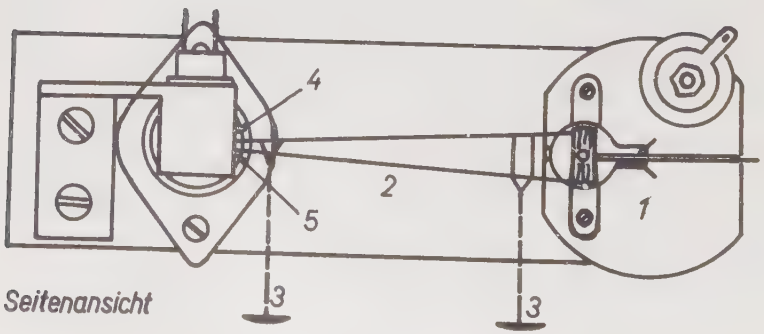
Die Geschwindigkeit der Sorption und Desorption wurde mittels einer vollautomatischen Cahn-Elektrowaage gemessen (119),(Fig. 18). Im Prinzip handelt es sich bei dieser um ein Amperemeter, dessen horizontal montierter Zeiger die Funktion eines Waagebalkens übernommen hat. Zur Messung einer Last wird die Spule des "Amperemeters" von einem Gleichstrom durchflossen, dessen Stärke genau so gross sein muss, dass das durch die angehängte Last erzeugte Drehmoment durch das magnetisch erzeugte, dem Betrag nach gleich grosse, aber entgegengesetzte Drehmoment im Spuleninnern kompensiert wird. Der Waagebalken einer derart abgeglichenen Waage liegt dann wieder in der horizontalen Ausgangslage. Die Stärke des Stromes in der Spule ist genau linear zur angehängten Last.

Die Herstellerfirma (Cahn Instr. Co., Paramount, Calif., USA) hat das Instrument voll automatisiert, indem die Stellung des Waagebalkens mit einem Lichtstrahl und einer Fotozelle abgetastet wird. Die in der Fotozelle erzeugte Spannung dient zur Regulierung des Kompensations-Stroms im Servo-Verstärker. Die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit sind Sekundenbruchteile. Der Kompensationsstrom wird dann weiter im Verstärker verstärkt und die ausgehende Spannung in Abhängigkeit der Zeit von einem Philips-Schreiber registriert. Durch einen Empfindlichkeitsschalter und durch Präzisionspotentiometer hoher Linearität lässt sich die zu registrierende Spannung beliebig unterteilen, was wichtig ist für den Eichvorgang. Bei diesem kann man mit einem 10 mg-Gewicht, das von der Herstellerfirma mitgeliefert wird (und von ihr geeicht wurde) die Funktionskontrolle auf genaue und leicht übersehbare Weise ausführen. Die Maximallast beträgt 100 mg, während die Empfindlichkeit und die Genauigkeit in der Umgebung von 1 bzw. 4 Mikrogramm liegen.

FIG. 19: PRINZIP DER CAHN — ELEKTROWAAGE



1 Drehspulinstrument
2 Waagebalken
3 Mikrowäge - Schälchen
4 Lichtblende am Balken
5 Lichtfenster
6 Fotozelle
7 Servo - Verstärker
8 Nullpotentiometer
9 Filter
10 Schreiber



Seitenansicht

FIG. 20: AUTOMATISCHE APPARATUR FÜR KINETISCHE MESSUNGEN DER SORPTION

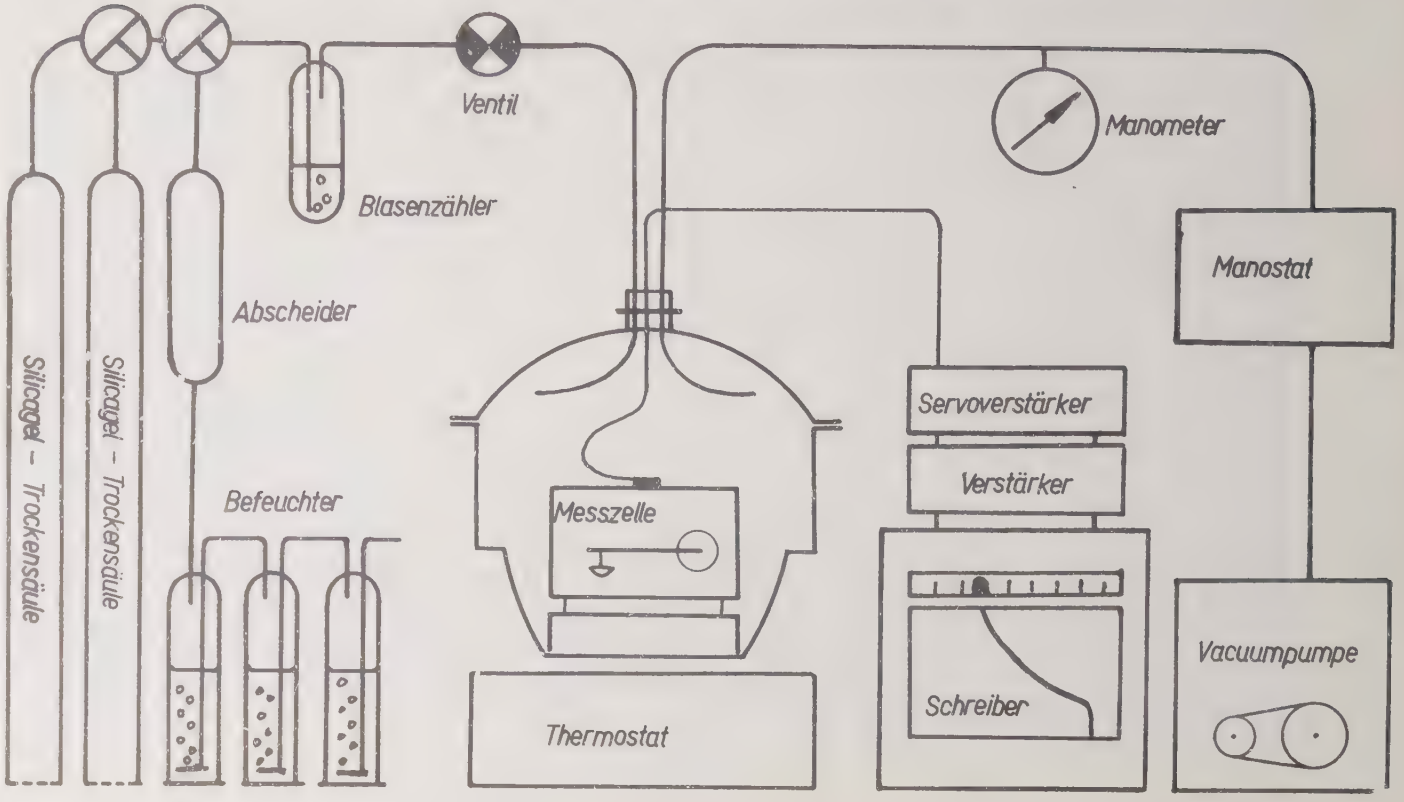


Fig. 2o zeigt die Anordnung zur Geschwindigkeitsmessung bei reduzierten Drucken. Von der Elektrowaage steht nur die Messzelle im thermostatisierten Exsiccator (Durchmesser desselben ca. 30 cm); der Servoverstärker, der normalerweise auf der Rückseite der Messzelle montiert ist, darf wegen des Temperaturanstiegs nicht im Innern des Exsiccators arbeiten, sonst würde die relative Feuchtigkeit und die Wasseraufnahme pro Zeiteinheit in unübersichtlicher Weise verändert. Das Procedere ist einfach: auf der rechten Seite von Fig. 2o saugt die Vacuumpumpe Luft aus dem Exsiccator; ein cartesischer Manostat nach Baertschi und Thürkauf achtet auf den gewünschten Endwert. Auf der linken Seite liegt die Belüftungsanlage: mit zwei Drehweghahnen kann man wahlweise Luft in Silicagel-Kolonnen trocknen oder aber in Waschflaschen mit Schwefelsäure-Wasser-Gemischen konditionieren. Mit einem Ventil und einem Blasenzähler (Füllung: Dioctylphtalat) lässt sich der Gasdurchsatz kontrollieren; er betrug für alle Messungen 30 Blasen in 10 Sekunden. Die pro Messung gebrauchte Substanzmenge betrug rund 10 mg.

6.2 Messung mit Kartoffelstärke

Bereits Bushuk et al. (30), Downes et al. (44), Hübschen (82) und Newns (123,124) haben versucht, Geschwindigkeitsmessungen der Sorption aufzunehmen. Von den herkömmlichen Mitteln entspricht das Isoteniskop am besten den messtechnischen Anforderungen, weil es gestattet, Ablesungen zu machen, ohne dass der abgeschlossene Gasraum geöffnet werden muss. Weitaus besser geeignet für diese Arbeit ist jedoch die Anwendung einer automatisch registrierenden Waage, wie die im obigen Abschnitt beschriebene Cahn-Waage. Wie unter 5.7 dargelegt, trägt die genaue Kenntnis des Zeitbedarfs wesentlich bei zur Erhöhung der Messgenauigkeit bei der Aufnahme von Sorptions-Isothermen sowie zur Oekonomie der zur Verfügung stehenden Arbeitszeit.

Wie bereits mehrere Male erwähnt, nimmt die Geschwindigkeit der Sorption und der Desorption mit sinkendem Druck zu.

Dieser Zusammenhang wurde im Falle von Kartoffelstärke untersucht. Für die Sorptionsmessungen wurde pro Messung ca. 10 mg getrocknete Kartoffelstärke (fett- und eiweissfrei) in die Messzelle verbracht und bis zur Gewichtskonstanz nachgetrocknet durch Bespülung mit getrockneter Luft. Durch Umstellen des Dreiweghahns wurde Luft von 20°C und einer relative Feuchtigkeit von 65% mit einem Durchsatz von 30 Blasen innerhalb 10 Sekunden durch die Apparatur gesogen. Gleichzeitig mit dieser Umstellung wurde der Transportmechanismus des Schreibers in Bewegung gesetzt mit einer Papiergeschwindigkeit von 40 mm/h.

Bei den Desorptionsmessungen wurde analog vorgegangen: ca. 10 mg Stärke derselben Herkunft, aber einem relativen Wasserdampfdruck von 65% bei 20°C wurde in derselben Apparatur von Luft mit 65% Feuchtigkeit und 20°C bespült bis zur Gewichtskonstanz. Durch Umstellung des Dreiweghahns wurde dann trockene Luft durch den Exsiccator gesogen und die Desorption mit dem Schreiber quantitativ verfolgt.

Es liegt nahe, für die Sorption wie für die Desorption eine Reaktion erster Ordnung zu fordern. Für die Desorption ist das Differential der verdampften Wassermenge proportional zum Wassergehalt (= Differenz zwischen Feuchtgewicht und Trockengewicht) und zum Zeitdifferential:

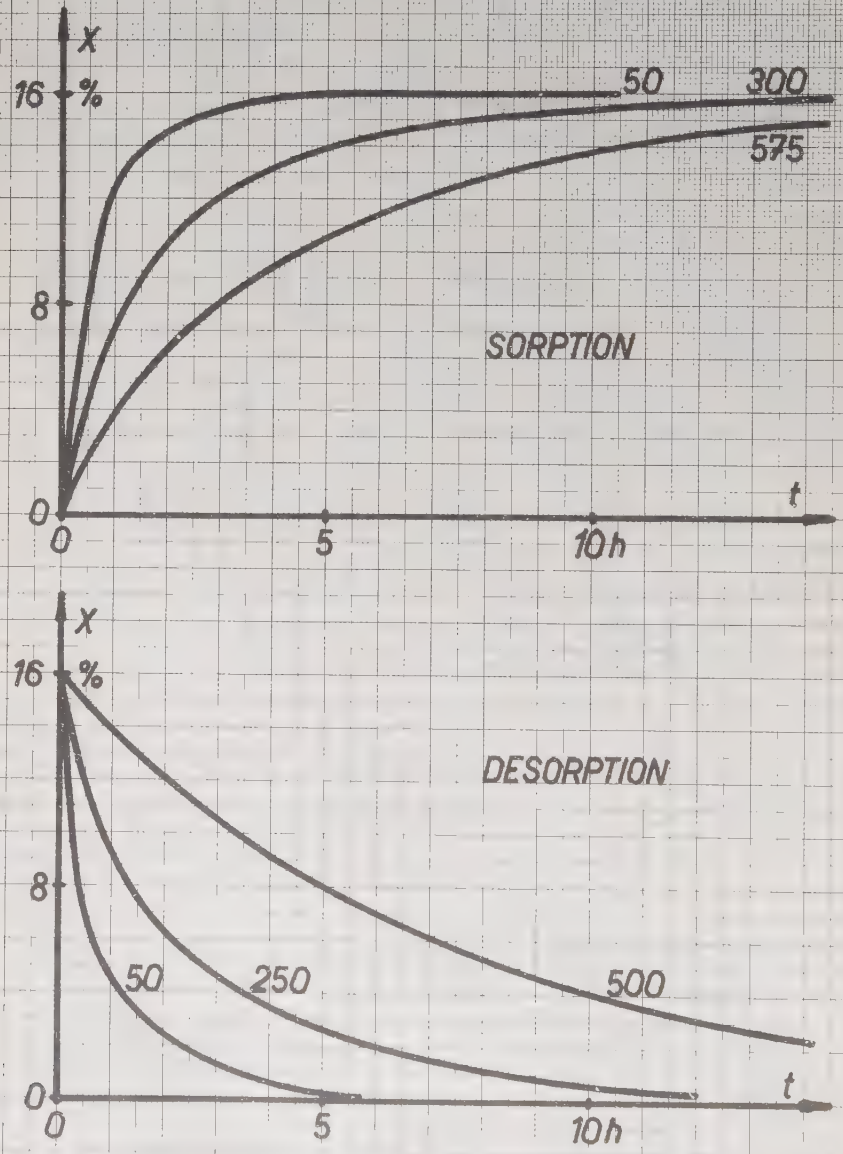
$$- dm = k\,(m - m_{\infty})\,dt \qquad (38)$$

Durch Integration unter Berücksichtigung der Randbedingung, dass für $t = o$ das Gewicht $m = m_o$ wird, folgt:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{m_o - m_{\infty}}{m - m_{\infty}} \qquad (39)$$

Die Halbwertszeit ist demnach die Zeitspanne, die von $t = 0$ an gerechnet verstreicht, bis das Gewicht der Probe gleich dem arithmetischen Mittel von m_o und m_{∞} ist. Die Halbwertszeit lässt sich aber auch von einem beliebigen andern Kurvenstück graphisch bestimmen, falls der Endwert m_{∞} bekannt ist.

FIG. 21: GEWICHTS - ZEIT - FUNKTIONEN
(Parameter: Druck in Torr)



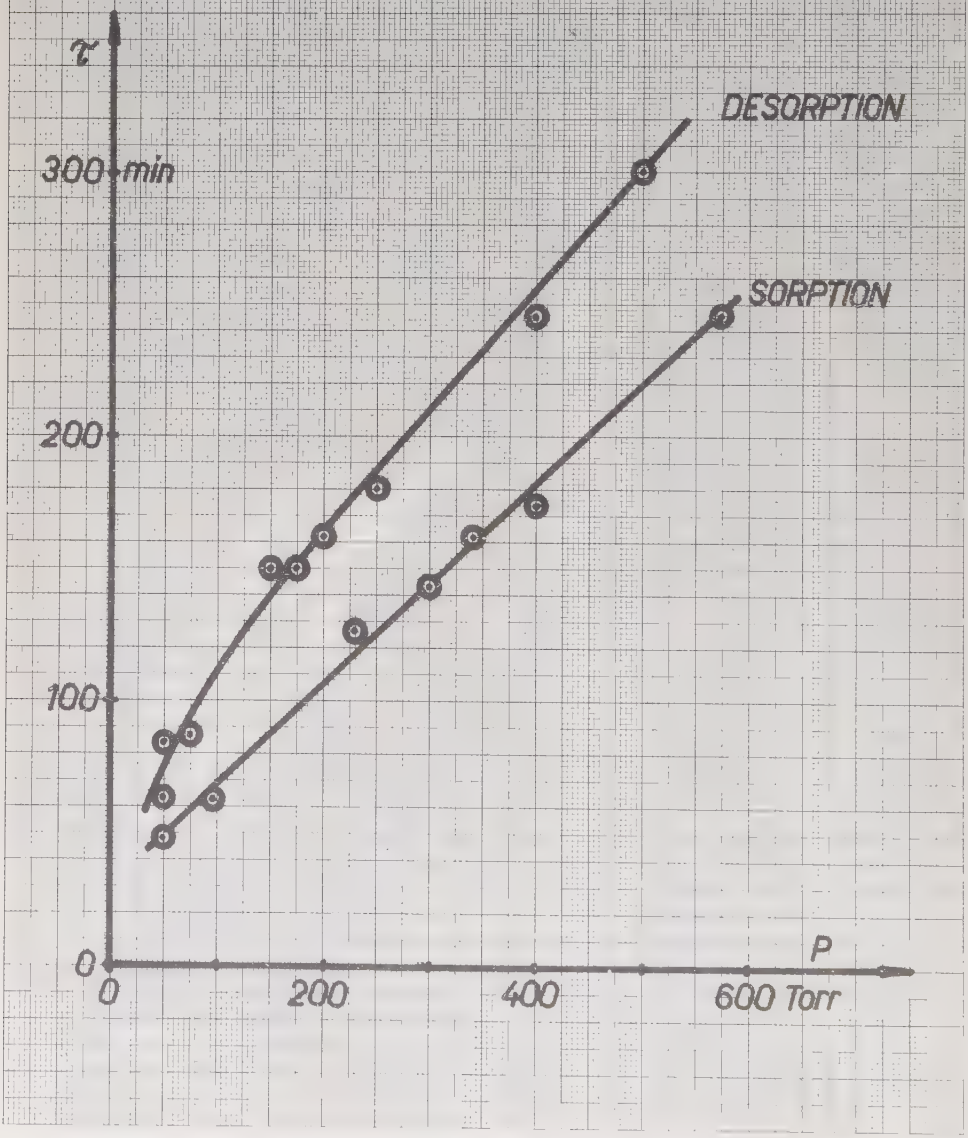
In der Folge der Auswertung der Mess-Streifen wurden die Halbwertszeiten graphisch bestimmt. In Fig. 21 werden einige Gewichts-Zeit-Funktionen festgehalten, während Tab. 12 alle Ergebnisse enthält.

Tab. 12: Halbwertszeit der Sorption und Desorption als Funktion des äussern Drucks

	Druck (Torr)	Halbwertszeit (min)
Sorption	50	48
	95	63
	230	126
	300	144
	340	162
	400	174
	575	246
Desorption	50	63
	50	84
	75	87
	150	150
	175	150
	200	162
	250	180
	400	245
	500	300

Dieselben Resultate sind in Fig. 22 graphisch veranschaulicht. Es zeigte sich, dass speziell zu Beginn jeder Messung die Halbwertszeiten kleiner sind als diejenigen, die im weitern Verlauf einer Kurve gewonnen wurden. Diese Abweichung vom idealen Verhalten einer Reaktion erster Ordnung zeigt sich bei der Sorption wie bei der Desorption. Aus diesem Grunde wurden die Halbwertszeiten aus den mittleren Kurvenstücken bestimmt.

FIG. 22: HALBWERTSZEIT DER SORPTION UND DESORPTION VON KARTOFFELSTÄRKE ALS FUNKTION DES ÄUSSERN DRUCKS



6.3 Messungen mit gedörrtem und lyophilisiertem Rindfleisch

Es ist bekannt, dass die meisten Lebensmittel beim konventionellen Lufttrocknen oberflächlich verhornen. Dem gegenüber bleibt beim Gefriertrocknen die poröse Struktur weitgehend erhalten.

Es war zu erwarten, dass gedörrtes Gut Wasser aus der Gasphase weniger rasch sorbieren kann als gefriergetrocknetes. Um einen allfälligen derartigen Effekt zu zeigen, wurde dieselbe Apparatur gebraucht wie in Fig. 20. Der Druck betrug dabei bei allen Messungen genau 400 Torr. Der Durchsatz konditionierter Luft (20°C, 65% Feuchtigkeit) wurde für alle Messungen mit 30 Blasen in 10 Sekunden eingestellt. Die pro Messung benützte Menge Substanz war wieder ca. 10 mg.

Als Messgut diente gekochtes, zu kleinen Würfeln geschnittenes und im Warmluftstrom gedörrtes Muskelfleisch des Rindes, das nach dem Entfetten im Soxhlet-Apparat in einer Schneidmühle pulverisiert wurde. - Entsprechend wurde gekochtes Rindsmuskelfleisch in Würfel geschnitten, lyophilisiert, entfettet und gemahlen. Von den je 10 Messtreifen wurde aus dem mittleren Bereich die Halbwertszeiten gemessen (Tab. 13).

Tab. 13: Halbwertszeiten der Sorption (Rindfleisch)

lyophilisiert			gedörrt		
(min)	v	vv	(min)	v	vv
254	- 44	16	352	- 11	121
246	- 12	144	355	- 8	64
248	- 10	100	372	+ 9	81
265	+ 7	49	369	+ 6	36
260	+ 12	144	351	- 12	144
250	- 8	64	351	- 12	144
253	- 5	25	348	- 15	225
254	- 4	16	373	+ 10	100
270	+ 12	144	374	+ 11	121
263	- 5	25	376	+ 13	169
258 min ± 3 min			363 min ± 4 min		

6.4 Diskussion der Resultate

Bei der Messung der Druckabhängigkeit der Halbwertszeiten von Sorption und Desorption ergeben sich zwei Kurvenzüge, einer für die Sorption (Fig. 22), der höherliegende für die Desorption. Das Verhältnis der Halbwertszeiten zwischen Desorption und Sorption bei konstantem Druck schwankt zwischen 1,35 und 1,55; die Desorption erfolgt also wesentlich langsamer als die Sorption.

Die beiden Kurvenzüge sind in einem grossen Druckintervall praktisch Gerade. Bei der Desorption zeigt sich bei Drucken unterhalb 100 Torr eine geringfügige Abweichung.

Bei der Betrachtung der Geraden für die Sorption zeigt sich, dass die extrapolierte Halbwertszeit für 740 Torr ca. sechs mal grösser ist als jene für 50 Torr. Dieser Befund ist in Uebereinstimmung mit der zunächst bei den Messungen von Sorptionsisothermen gefundenen Faustregel, dass der Zeitbedarf zur Erreichung des Gleichgewichtes bei 740 Torr ungefähr 2-3 Wochen, bei ca. 40 Torr jedoch nur 2-3 Tage beträgt.

Bemerkenswert ist bei der Bestimmung der Halbwertszeiten, dass der mittlere Fehler des Mittelwertes nur wenig grösser als 1 % ist: beim gefriergetrockneten Rindfleisch beträgt die mittlere Halbwertszeit 258 min $\pm$ 3 min, beim gedörrten Material hingegen 363 min $\pm$ 4 min. Somit ist die Halbwertszeit für die gemessenen Proben von gedörrtem Rindfleisch rund 40% grösser als jene für die lyophilisierten Proben. Es bestätigt sich also die anfangs geäusserte Vermutung, dass das gedörrte Rindfleisch als Folge seiner oberflächlichen Verhornung das Wasser nicht so schnell sorbieren kann wie gefriergetrocknetes Fleisch derselben Herkunft. Diese Tatsache dürfte in der Zukunft analytische Bedeutung erlangen.

7. MIKROMETHODE ZUR BESTIMMUNG DER SORPTIONS-ISOTHERME

7.1 Vorgehen und Apparaturen

Die Tatsache, dass die Cahn-Elektrowaage sowohl empfindlich als auch genau ist, lässt sie geeignet erscheinen als Wägeinstrument für kleine Substanzmengen zwecks Aufnahme von Sorptionsisothermen. Wie erinnerlich, ist die Maximallast 100 mg, die Genauigkeit ca. 4 Mikrogramm und die Empfindlichkeit ca. 1 Mikrogramm.

Es gibt zwei Möglichkeiten, um die Gewichtszunahme eines Gegenstandes auf der Cahn-Waage zu registrieren: entweder misst man die Distanz, die der Schreiberschlitten zurückgelegt hat zwischen Einwage und Auswage und entnimmt die Gewichtsänderung aus einer Eichgeraden. Oder man verfährt weiter und dreht bei der Auswage so lange am Knopf des Nullpotentiometers, bis der Schreiberschlitten wieder die Ausgangslage einnimmt. Die Verdrehung der Potentiometer-Achse ist dann proportional zur Gewichtsdifferenz. Da beide Arten der Bestimmung etwa gleich genau sind, wurde die übersichtlichere von beiden, nämlich die erste, in den folgenden Versuchen angewandt. Auch bei diesen Versuchen wurde die in Fig. 20 dargestellte Apparatur gebraucht; mit dem Unterschied allerdings, dass nicht nur eine, sondern mehrere Schwefelsäure-Wasser-Gemische angewandt wurden, um verschiedene Luftfeuchtigkeiten zu reproduzieren (Kap. 4). Auch hier war der Durchsatz konditionierter Luft 30 Blasen innerhalb 10 Sekunden.

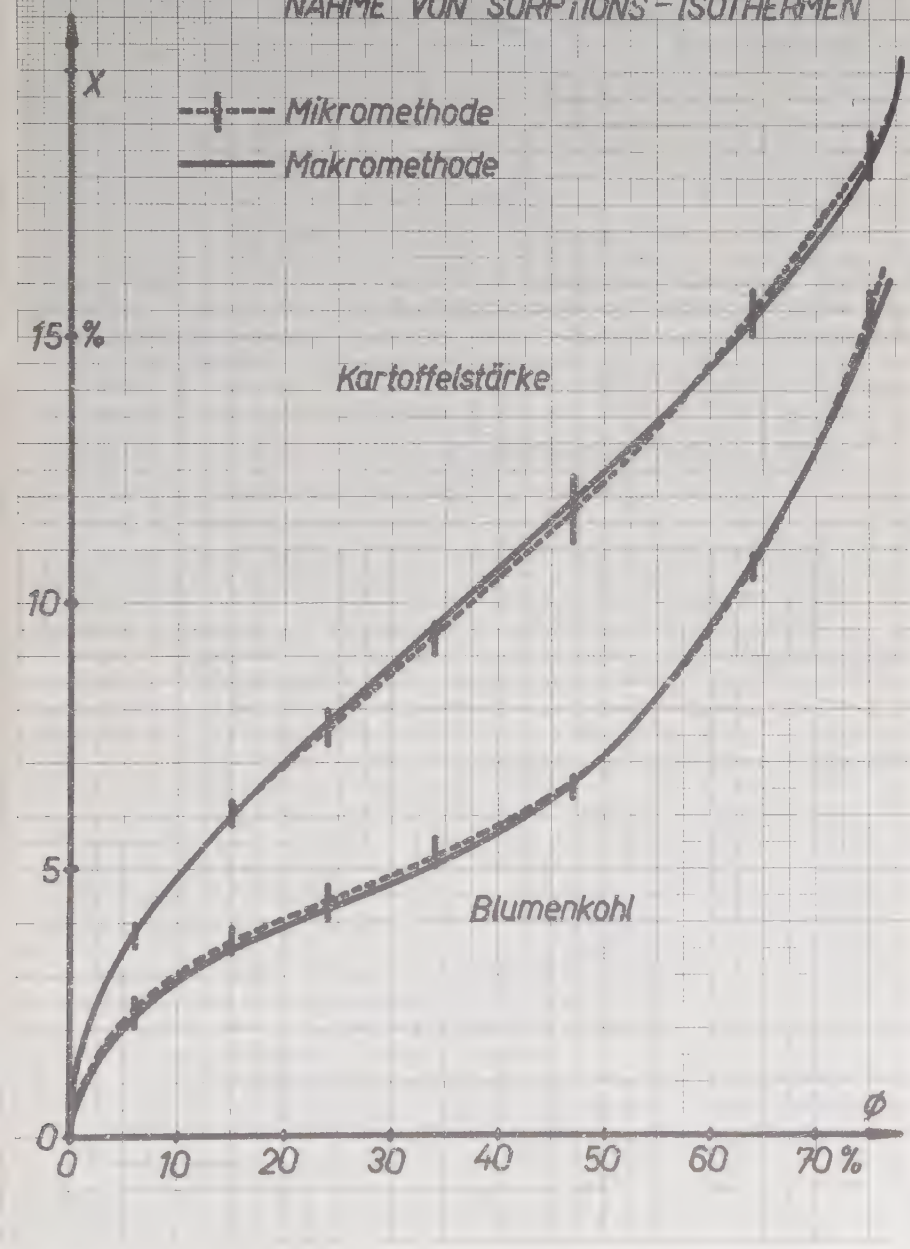
Die in diesen Versuchen eingewogenen Substanzmengen betrugen 5-10 mg gegenüber 100-500 mg Einwage bei dem in den Kapiteln 4 und 5 angewandten Semimikro-Masstab. An und für sich liesse sich die Substanzmenge ohne apparative Schwierigkeiten noch weiter verkleinern (und ebenso die Austauschzeiten!), aber es entstehen dann Schwierigkeiten bei der Probenentnahme durch Inhomogenitäten des Materials, selbst dann, wenn es vorher gemahlen wurde. Der äussere Druck, bei dem diese Messungen durchgeführt wurden, war praktisch derselbe wie im Labor. Die Angleichszeiten betrugen ca. 2-4 h (Tab. 14 Fig. 23):

7.2 Resultate mit Stärke und Blumenkohl

Tab. 14: Zahlenwerte zur Mikrobestimmung

	Kartoffelstärke		Blumenkohl	
Ø (%)	x (%)		x (%)	
6	3,5 3,8 4,0 3,6 4,0	3,78	2,0 2,6 2,1 2,4 2,5	2,32
15	5,8 6,0 5,9 6,3 6,3	6,06	3,5 3,4 3,4 3,9 3,7	3,56
24	7,4 7,3 7,4 7,5 8,0	7,52	4,0 4,7 4,2 4,3 4,1	4,26
34	9,0 9,2 9,5 9,6 9,6	9,38	5,1 5,6 5,3 5,3 5,3	5,32
47	11,1 12,4 11,8 11,3 11,7	11,66	6,6 6,7 6,3 6,3 6,4	6,46
64	15,3 15,0 15,0 15,7 15,9	15,38	10,4 10,7 10,3 10,9 10,8	10,62
75	18.0 18,1 18,9 18,7 18,6	18,46	15,8 15,2 15,9 15,6 15,3	15,56

FIG. 23: VERGLEICH ZWISCHEN MIKROMETHODE UND SCHALENMETHODE ZUR AUFNAHME VON SORPTIONS-ISOTHERMEN



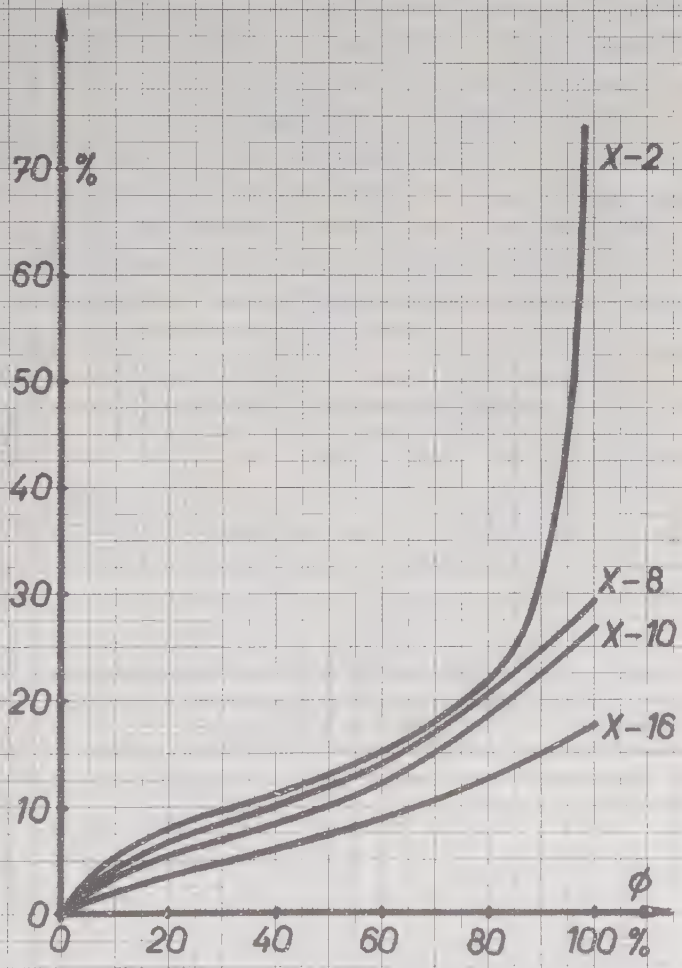
In Fig. 22 ist die Isotherme von Kartoffelstärke aus Fig. 11, die nach der Schalenmethode bei Zimmerdruck und 20°C gewonnen wurde, sowie jene von lyophilisiertem Blumenkohl aus Fig. 13 als ausgezogene Kurven eingetragen. In dieselbe Zeichnung hinein wurden dann die Resultate der Mikromethode von Tab. 14 als vertikale Striche und als gestrichelte Kurvenzüge eingezeichnet. Diese Striche umfassen das ganze Intervall aller fünf Messungen. Wie Fig. 22 verrät, stimmen die Isothermen der Schalenmethode sehr gut überein mit jenen der Mikromethode: die Abweichungen sind nicht signifikant. Damit hat sich die neue Methode als anwendbar erwiesen. Sie bietet ähnliche Vorteile und Nachteile wie die Messung mit dem Isoteniskop: man kann nur eine einzige Probe aufs Mal messen; dafür aber ist ohne weiteres die Gleichgewichtseinstellung ersichtlich. Weiter führen die kleinen Substanzmengen zu geringen Schichtdicken im Wägeschälchen und somit zu einem kleinen Zeitbedarf zur Gleichgewichtseinstellung. In jenen Fällen aber, bei denen nur geringe Substanzmengen vorhanden sind, ist diese Mikromethode die einzige Möglichkeit, um die Sorptionseigenschaften der Proben zerstörungsfrei zu messen. Die Alternative - die allerdings Zerstörung des Materials einschliesst - besteht allenfalls noch in der Mikrotitration nach Karl Fischer.

7.3 Sulfostyrolharze als Hygrometer

Es ist eine angenehme Eigenschaft der Messapparatur (Fig. 20), dass der Zustand des Gleichgewichtes sofort erkannt werden kann: im Gleichgewichtsfall steht der Schreiberschlitten still. Eben gerade einer derartigen Kontrolle entzieht sich aber das Schwefelsäure-Wasser-Gemisch, mit dessen Hilfe in den Waschflaschen die Luft konditioniert wird, die nachher die Messzelle durchspülen soll.

Um zu vermeiden, dass sich die Schwefelsäure-Konzentration ändert, muss man nach jeder Messung die Säure in den Waschflaschen durch neue ersetzen. Da diese Manipulationen um-

FIG. 24: DURCHMESSER - ZUNAHME VON SULFO-STYROL - PERLEN (DOWEX 50W, H^+) MIT DER LUFTFEUCHTIGKEIT UND DEM VERNETZUNGSGRAD



ständlich sind und die Messung komplizieren, ergibt sich die Möglichkeit, allfällige Aenderungen der Luftfeuchtigkeit festzustellen. Hiefür wären Lithiumchloridzellen sehr gut geeignet.

In der Folge wurden jedoch Versuche unternommen, um die Quellung von Ionenaustauscher-Perlen zur Luftfeuchtigkeitsmessung zu verwenden. Die Arbeiten von Dickel haben gezeigt, dass Ionenaustauscher relativ grosse Mengen Wasser sorbieren können. Die Versuche, die hier durchgeführt wurden, beschränkten sich auf Sulfostyrolharze in Säureform mit verschiedenem Gehalt an Divinylbenzol als Vernetzungsagens. Es wurde dabei immer nur eine Perle in einer kleinen Feuchtekammer mit ca. 0,5 ml Inhalt und zwei Anschluss-Stutzen für den Luftstrom unter einem Mikroskop bei 15-facher Vergrösserung betrachtet. Fig. 23 zeigt die Resultate in graphischer Darstellung. Wie zu erwarten war, nahm das Muster mit dem geringsten Vernetzungsgrad (X - 2) am meisten Wasser auf und jenes mit dem höchsten Vernetzungsgrad (X - 16, d.h., der Gehalt am Divinylbenzol beträgt 16% nach Fabrikangabe) am wenigsten.

Wenn ursprünglich die Absicht bestand, aus dem Durchmesser-Zuwachs (gegenüber der Trockenform) auf die Luftfeuchtigkeit (für den Fall des Gleichgewichtes) zu schliessen, so zeigte sich hier an der Form der Isothermen, dass dieser Zusammenhang zu vage ist: die zur Isotherme X - 8 gehörende Perle ändert den Durchmesser um bloss 2%, wenn die Luftfeuchtigkeit von 40 auf 45% erhöht wird. Umgekehrt wird das steile Stück der Isotherme von X - 2 eben zu steil: das Resultat wird wiederum ungewiss wegen der schleifenden Schnitte der Isotherme mit den Parallelen der Ordinatenaxe.

Somit eignen sich die untersuchten Perlen nicht als Hygrometer. Es ist also nötig, die Schwefelsäure in den Waschflaschen (Fig. 20) oft zu wechseln oder aber die Luftfeuchtigkeit mit einer kostspieligen Lithiumchloridzelle zu kontrollieren.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer kurzen Einführung in die Begriffe, Phänomene und in Theorien von Sorptionserscheinungen, bei der die Lebensmittelindustrie besondere Berücksichtigung fand, wurden Fragen der Messtechnik erörtert und aus der Literatur Zahlenwerte zusammengetragen. Schliesslich wurden Sorptionsisothermen einer Substanz mittels vier verschiedener Messmethoden bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass alle Methoden die gleichen Resultate lieferten und dass diese unabhängig sind vom äussern Druck.

Das Sorptionsisothermen-Konzept ist ein wertvolles Kriterium, wenn es gilt, den optimalen Wassergehalt eines Nahrungsmittels (im Zusammenhang mit Haltbarkeitsfragen) zu bestimmen: bei zu niedrigem Wassergehalt ist der Luftsauerstoff am aggressivsten. Bei steigender Gutsfeuchtigkeit nimmt zwar die Oxydation ab, aber das Ausmass der Maillard-Reaktionen (nichtenzymatische Bräunungsreaktionen) nimmt dafür zu. Die Frage nach dem Optimum ist also von grösster Bedeutung.

In der Folge wurden dann Sorptionsisothermen von Proben hitzedenaturierter Stärke, von Proben stärke- und fettimprägnierten gefriergetrockneten Blumenkohls, von fettimprägniertem Kalbfleisch und von verschiedenartig getrocknetem Rindfleisch aufgenommen. Beim stärke- und fettimprägnierten Blumenkohl sowie beim originalen wurden die BET-Geraden und die zur Ausbildung einer monomolekularen Wasserschicht benötigten Wassermengen bestimmt. Die Stärkeimprägnierung hat einen leicht hydrophileren Charakter als der gefriergetrocknete Blumenkohl. Bei der Fettimprägnation liegen die Verhältnisse - wie zu erwarten war - umgekehrt.

Die Funktion derartiger Fettimprägnierungen ist dreifach: Verminderung der Wasseraufnahme, Schutz gegen Oxydation und Zerkrümelung sowie Unterdrückung des Wasseraustausches.

Eine vollautomatische Elektrowaage mit Schreiber erlaubte, eine grössere Anzahl Gewichts-Zeit-Kurven für die Angleichungsgeschwindigkeit trockener Kartoffelstärke in feuchter

Luft (oder umgekehrt) aufzunehmen in Abhängigkeit des äussern Druckes. Diese Kurven lassen sich approximativ als Reaktionen erster Ordnung beschreiben: die Halbwertszeit als Funktion des äussern Druckes liefert für Sorption und Desorption zwei praktisch gerade Kurvenzüge positiver Steigung. Die Desorption erfolgt bei allen Drucken langsamer als die Sorption.

Mit derselben Apparatur wurde auch der Einfluss der oberflächlichen Verhornung von gedörrtem Rindfleisch (im Vergleich zu lyophilisiertem) auf die Sorptionsgeschwindigkeit demonstriert. Dieser Effekt dürfte sich in der Zukunft als wichtiges analytisches Hilfsmittel erweisen, wenn es festzustellen gilt, ob eine Lebensmittelprobe durch Gefriertrocknung oder durch blosses Darren getrocknet worden ist.

Anschliessend wurde eine selbst entwickelte Mikromethode zur Bestimmung von Sorptionsisothermen beschrieben. Darin wurde auch die Anwendung einzelner Ionenaustauscherkörner zur Messung von Luftfeuchtigkeiten erwogen.

9. LITERATUR

1 ACKER, L.: Nahrung 2 (1958) 1045-1061

2 ACKER, L.: Z. Lebensm. Unters. und Forschung 107 (1958) 143-152

3 ACKER, L.: Z. Unters. Lebensm. 108 (1958) 257-260

4 AIKMAN A.R. et al.: "Nuclear Magnetic Resonance", Broschüre der Schlumberger Well Corp.

5 ANDERSON, N.E. et al.: Appl. Sci. Res. b5 (1955) 179-181

6 ANNALES Nestlé, Vevey 1960

7 ARGUE, A. et al.: Can J. Res. 12 (1935) 564-573

8 BALWANT, R.P.: J. Sci. ind. Res. 16 (1957) 452-456

9 BARKAS, W.W.: Nature 162 (1948) 32-33

10 BARRER, R.M. et al.: J. Polym. Sc. 28 (1958) 377-386

11 BARTELL F.E. et al.: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4388-4393

12 BASTIN, E.L.: Anal. Chem. 31 (1959) 467-473

13 BECKER, H.A. et al.: Cereal Chem. 33 (1956) 79-91

14 BEEBE, R.A. et al.: J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 95-101

15 BEEVER, D.K. et al.: J. Text. Inst. 49 (1958) 95-103

16 BEEVER, D.K. et al.: J. Polym. Sc. 32 (1958) 521-522

17 BEEVER, D.K. et al.: J. Polym. Sc. 27 (1958) 313-333

18 BEEVER, D.K. et al.: J. Appl. Chem. 8 (1958) 103-107

19 BENSON S.W. et al.: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 2102-2105

20 BENSON, S.W. et al.: J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3563-3569

21 BOEHM, H.P. et al.: Ang. Chem. 71 (1959) 65-69

22 BOEHLEN, B. et al.: Helv.Chim.Acta 42 (1959) 2679-2687

23 BRASTAD, W.A.: Rev. Sc. Instr. 24 (1953) 1143-1144

24 BRENNER, M. et al.: Chimia 11 (1957) 293-297

25 BRUNAUER, S. et al.: J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319

26 BRUNAUER, S. et al.: J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723-1732

27 BUCHANAN, R.H. et al.: Austr.J.Appl.Sc. 3 (1952) 14-15

28 BULL, H.B.: J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1499-1507

29 BUSHUK, W. et al.: Cereal Chem. 34 (1957) 87-93

30 BUSHUK, W.: Cereal Chem. 34 (1957) 73-93

31 BUSHUK, W. et al.: Cereal Chem. 37 (1960) 390-398

32 CARR, D.S. et al.: Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2014-2015
33 CASSIE, A.B.: T. Farad. Soc. 41 (1945) 450-458
34 COLLINS, E.M.: J. phys.chem. 37 (1933) 1191-1203
35 CONTI, F.W.: private Mitteilung
36 CONWAY, T.F. et al.: private Mitteilung

37 DACEY, J.R. et al.: T. Farad. Soc. 54 (1958) 250-256
38 D'ANS, J. et al.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker Berlin 1943
39 DE BOER, J.M.: Angew.Chem. 70 (1958) 383-389
40 DICKEL, G. et al.: Z. physik. Chem. 20 (1959) 121-142
41 DICKEL, G. et al.: Z. physik. Chem. 23 (1960) 1-28
42 DIEMAIR, W.: Z. Unters. Lebensm. 88 (1948) 594-605
43 DOLE, M. et al.: J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 651-657
44 DOWNES, J.G. et al.: J. Polym. Sc. 28 (1958) 45-67

45 EBERIUS, E.: Wasserbestimmung mit K.F-Lösung, Weinheim 1958
46 ELDER, A.L.: Chem. & Eng. News 38, No. 38 (1960) 34-35
47 ENDERBY, J.A.: T.Farad. Soc. 51 (1955) 106-116
48 ETTRE, L. et al.: Perkin-Elmer Bulletin 1960
49 EUCKEN, A. et al.: Grundriss der Physikalischen Chemie Leipzig 1959
50 EVERETT, W.W. et al.: T. Farad. Soc. 48 (1952) 749-757

51 FLORY, P.J.: Principles of Polymer Chemistry, New York 1953
52 FROMHERZ, H.: Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik, Weinheim 1956
53 FOERSTER, A.: Kältetechnik 2 (1950) 137-142
54 FOSTER, A.G.: T. Farad. Soc. 28 (1932) 645-657

55 GAEGAUF, H.: Schw. Archiv (1956) 129-135
56 GANE, R.: Science Food Agr. (1950) 42-45
57 GERMAN, F.E.E. et al.: Ind. Eng. Chem. 15 (1943) 285-286
58 GLASSTONE, S.: Elements of Physical Chemistry, New York 1957
59 GOERLING, P.: Diss. TH München, VDI-Forschg.heft 458 (1956)

60 GREGOR, H.P.: J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1213

61 GREGOR, H.P. et al.: J. Coll Sc. 7 (1952) 511-533

62 GREINACHER, H.: Helv. Phys. Acta 17 (1944) 437-454

63 GROESCHNER, E.: Nahrung 2 (1958) 669-682

64 GROVER, D.W. et al.: J. Soc. Chem. Ind. 59 (1940) 175-177

65 GUGGENHEIM, E.A. et al.: Physico-Chemical Calculations Amsterdam 1956

66 GUILBOT, A. et al.: Vortrag Stärketagung (Detmold) 1960

67 GUYER, A. et al.: Helv. Chim. Acta 42 (1959) 2672-2679

68 HACKERMAN, N. et al.: J. phys. Chem. 62 (1958) 1212-1214

69 HAMM, R.: Lm. Us. Forschung 106 (1957) 281-297

70 HAMM, R. et al.: Lm. Us. Forschung 108 (1958) 28-32

71 HARKINS, W.D. et al.: J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1362-1366

72 HAUROWITZ, F.: Chemistry and Biology of Proteins New York 1950

73 HELFFERICH, F.: Ionenaustauscher, Bd. 1, Weinheim 1959

74 HENDERSON, S.M.: Agr. Eng. (1952) 29-32

75 HEISS, R.: Verpackung feuchtigkeitsempfindlicher Güter Berlin 1956

76 HEISS, R.: Stärke 7 (1955) 45

77 HICKES, W.F.: Refrig. Eng. 54 (1947) 351-354: 388

78 HOFMANN, W.: Diss. ETH (1956) p 86

79 HOLMES, J. et al.: J. Phys. Coll. Chem. 51 (1947) 1262-1276

80 HOYT, L.F.: Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 329-332

81 HUEBSCHEN, L.: Z. Unters. Lebensm. 111 (1960) 371-373

82 HUEBSCHEN, L.: Z. Unters. Lebensm. 111 (1960) 403-410

83 HUETTIG, G.F.: Monatsheft Chem. 78 (1948) 177-184

84 HUETTIG, G.F. et al.: Koll. Z. 121 (1951) 50-54

85 INNES, W.B.: Anal. Chem. 23 (1951) 759-763

86 IRANI, R.R. et al.: Ind. Eng. Chem. 53 (1961) 141-142

87 JEFFRIES, C.A.: Textile Recorder 77 No. 927 (1960) 62-64

88 KAMPF, G. et al.: Z. Elektrochemie 62 (1958) 958-965

89 KEIDEL, F.A.: Anal. Chem. 31 (1959) 2043-2048

90 KLINGENBERG, R.: Rec. 78 (1959) 83-90

91 KNEULE, F.: Das Trocknen, Aarau 1959

92 KOHLSCHUETTER, H.W.: Chimia 14 (1960) 285-292

93 KRISCHER, O. et al.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Berlin 1956

94 KUHN, W.: Physikalische Chemie, Basel 1947

95 KUHN, W. et al.: Fourth Intern. Congr. Bioch., vol.9, 174-209, London 1961

96 KUHN, W. et al.: Fortschriffe der Hochpolymerenforschung, vol. 1, 540-592, Berlin 1960

97 LEGAULT, R.R. et al.: Anal. Chem. 20 (1948) 428-430

98 LEJEUNE, L.: Rev. textilis 14 (1958) 16, 34

99 LIANG, C.Y. et al.: J. Polym. Sci. 35 (1959) 529-531

100 LUECK, E.: Diss. Univ. Frankfurt/M. 1956

101 LYKOW. A.W.: Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung, Berlin 1955

102 MACKAY, B.H. et al.: J. appl. Polym. Sci. 2 (1959) 32-38

103 MAHLER, K.: Chem.-Ing.-Techn. 33 (1961) 627-631

104 MCBAIN, J.W.: J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 699-700

105 MCLARSEN, A.D. et al.: J. Polym. Sc. 7 (1951) 289-324

106 MELLEN, G.L.: Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 787-791

107 MELLON, E.F. et al.: J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 827-831

108 MELLON, E.F. et al.: J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2761-2764

109 MELLON, E.F. et al.: J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 1870-1871

110 MELLON, E.F. et al.: J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3040-3044

111 MEYER, L.: Z. physik. Chem. 16 (1958) 331-338

112 MILAZZO, G.: Chem.-Ing.-Techn. 28 (1956) 646-652

113 MOHLER, H.: Deutsche Lebensm. Rdsch. 54 (1958) 179-183; 220-225

114 MOHLER, H.: Chimia 15 (1961) 538

115 MOHLER, H.: Schweizerische Patentanmeldung

116 MORRISON, D.R. et al.: Canad. J. Chem. 37 (1959) 1379-1390

117 MOSSEL, D.A.A. et al.: J. Appl. Bact. 18 (1955) 242-248
118 MOSSEL, D.A.A.: Food Res. 20 (1955) 415-423
119 MUELLER, R.H.: Anal. Chem. 32 (1960) 97A-98A
120 MUELLER, W.: Diss. ETH 1943

121 NEMITZ, G.: Ueber die Wasserbindung durch Eiweiss-Stoffe und deren Verhalten während der Trocknung. Diss. Karlsruhe 1961
122 N.N. USAPat. 2'780'601 (Mallinckrodt)
123 NEWNS, A.C.: T. Farad. Soc. 52 (1956) 1533-1545
124 NEWNS, A.C.: J. Polym. Sc. 41 (1959) 425-433

125 O'BRIEN, E.M.: J. Sc. Instr. 25 (1948) 73-76
126 OVERBEEK, J.T. et al.: Rec. 70 (1951) 63-78

127 PALMER, C. et al.: Agric. and Food Chem. 2 (1956) 165-166
128 PARK, G.S.: T. Farad. Soc. 48 (1952) 11-21
129 PAULING, L.: J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 555-557
130 PIDGEON, W.: Can. J. Res. 12 (1935) 41-48
131 PLANK, R.: Kältetechnik 11 (1959) 306-310
132 PELSHENKE, P.F. et al.: Deutsche Lebensm. Rdsch. 56 (1960) 293-296
133 PERRY, A. et al.: Chem. metallurg. Eng. 41 (1934) 74-79

134 QUINN, M.S. et al.: Canad. J. Chem. 35 (1957) 745-756

135 RAO, K.S.: J. Phys. Chem. 45 (1941) 500-537
136 REEDS, J.M.: Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 707-710
137 RIEDEL, L.: Kältetechnik 13 (1961) 122-128
138 RIEDEL, L.: Kältetechnik 9 (1957) 38-40
139 RIEDEL, L.: Kältetechnik 9 (1957) 342-345
140 RIEDEL, L.: Kältetechnik 8 (1956) 374-377
141 ROBITZSCH, M.: Ann. Meteorol. (Hamburg) 4 (1951) 133-135
142 ROCKLAND, L.B.: Food Res. 22 (1957) 604-628
143 ROUSE, P.E.: J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 1068-1073

144 SALWIN, H.: Food Techn. 13 (1959) 594-595
145 SALWIN, H.: Food Techn. 13 (1959) 715-718
146 SANDSTEDE, G. et al.: Chem.Ing.-Techn. 32 (1960) 413-417
147 SCHAEFFER, W.D. et al.: J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 863-866
148 SCHIERBAUM, F.: Deutsche Lebensm. Rdsch. (1957) 173-178
149 SCHIERBAUM, F. et al.: Stärke 9 (1957) 48-49
150 SCHIERBAUM, F.: private Mitteilung
151 SCHIERBAUM, F. et al.: Stärke 9 (1957) 50-52
152 SCHLOSSER, E.G.: Chem.-Ing.-Techn. 31 (1959) 799-805
153 SEILER, K.: Pharm. Acta Helv. (1938) 70-74
154 SHAW, T.M.: J. of Appl. Phys. 26 (1955) 313-317
155 SHAW, T.M. et al.: Anal. Chem. 27 (1955) 1983-1985
156 SHAW, T.M. et al.: Agric. and Food Chem. 2 (1956) 162-164
157 SHEPARD, S.E. et al.: J. phys. chem. 39 (1935) 143-152
158 SHEPARD, S.E. et al.: J. phys. chem. 33 (1929) 1817-1835
159 SHEPARD, S.E. et al.: J. phys. chem. 37 (1933) 389-395
160 SHEPARD, S.E. et al.: Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 285-290
161 SIDDAPPA, G.S. et al.: Food Techn. 14 (1960) 533-538
162 SIRK, H.: Mathematik für Naturwissenschafter und Chemiker Dresden 1957
163 SLABAUGH, S.M. et al.: J. Appl. Polym. Sc. 2 (1959) 241-245
164 SMITH, S.E.: J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 646-651
165 SMITH, W.T. et al.: Ind. Eng. Chem. 33 (1941) 1303-1307
166 SPONSLER. D.L. et al.: J. phys. Chem. 44 (1940) 996-1006
167 STAMM, A.J. et al.: J. phys. Chem. 39 (1935) 121-132
168 STARKWEATHER, H.W.: J. Appl. Polym. Sc. 2 (1959) 129-133
169 STEDMAN, D.F.: T. Farad. Soc. 24 (1928) 289-298
170 STITT, F.: Fund. Aspects of the Dehydr. of Foodstuffs, U.S. Dept. of Agr., 1958
171 STOKES, R.H. et al.: Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2013
172 SUNDHEIM, B.R. et al.: J. phys. Chem. 57 (1953) 974-978

173 TAEUFEL, K. et al.: Nahrung 2 (1958) 683-696
174 TOMKINS, R.G. et al.: J. Soc. Chem. Ind. 53 (1944) 225-231

175 ULMANN, M.: Stärke 9 (1957) 4-8
176 ULMANN, M. et al.: Z. Analyt. Chem. 162 (Juli 1958) 337-344
177 ULMANN, M. et al.: Stärke 9 (1957) 23-29
178 ULMANN, M. et al.: Ernährungsforschung 3 (1958) 65-80

179 VOLMAN, C.A. et al.: J. Polym. Sc. 46 (1960) 355-359

180 WAHBA, W.: J. Text. Inst. T50 (1959) 558-563
181 WALDHAM, G. et al.: Applied Microbiol. 2 (1954) 333-338
182 WEAST, C.A.: Ind. Eng. Chem. 33 (1941) 1408-1412
183 WEGMANN, L.: NZZ Beilage "Technik" No. 1627, 6.6.1956
184 WEXLER, A.: J. Res. Nat. B. Stand. 55 (1955) 71-80
185 WIIG, E.O. et al.: J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 561-568
186 WILSON, W.: Ind. Eng. Chem. 13 (1921) 326-331
187 WINK, W.A. et al.: Trans. Amer. Paper + Pulp Industr. 33 (1950) 96-99A
188 WITTENBERGER, W.: Rechnen in der Chemie, Bd. 2, Wien 1950
189 WYLIE, R.G.: Nature 175 (1955) 118-119
190 WYLIE, R.G.: Austr. J. of Phys. 10 (1957) 351-355

CURRICULUM VITAE

Am 14. Mai 1933 wurde ich, Arnold August Hofer, von Rothrist (AG), In Oberach (TG) geboren als Sohn des Ehepaars Adolf und Martha Hofer-Rothenbühler. Nach kurzer Zeit übersiedelten meine Eltern nach Muttenz, da mein Vater in Basel eine Stelle als Werkmeister angenommen hatte.

Nach der üblichen Primarschulzeit besuchte ich das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel und bestand im Frühling 1953 die Matura.

Mein Studium absolvierte ich ausschliesslich in Basel, wobei ich teilnahm an Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren:

- T. Reichstein, W. Kuhn, H. Erlenmeyer, P. Huber, R. Wizinger, E. Baldinger, E. Wenk, C. Grob, E. Miescher, H. Mohler, P. Bearth, M. Brenner, H. Dahn, H. Labhart, E. Batschelet, S. Fallab, Ch. Tamm, H. Zollinger,
- J. Gantner, T. Reinhard, H. Reinhard, G. Zamboni, G. Benedetti, R. Weiss, M. Batts.

Seit Herbst 1958 beschäftigte ich mich als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Knorr Nährmittel A.G., deren Forschungsabteilung Herr Professor Dr. H. Mohler vorsteht, mit chemischen und physikalisch-chemischen Problemen. So entstand auch die vorliegende Arbeit unter seiner umsichtigen Leitung.

Als Nebenfächer belegte ich die Fächer Mineralogie, Physik und Physikalische Chemie; Ende 1958 entschloss ich mich für Physikalische Chemie als Hauptfach, sodass als drittes Nebenfach die Chemie figuriert. Alle Nebenfächer sind bereits mit den entsprechenden Examina abgeschlossen.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Mohler, herzlich danken für die zahlreichen Hinweise und Ratschläge, mit denen er diese Arbeit unterstützt hat. Dank gebührt auch meinem Kollegen, Herrn Dr. P. Tschichold, für die fotographischen Aufnahmen.